

Matheus Amorim Carvalho

**Metodologia de Obtenção de Ímãs à Base de Nd-Fe-B via
Moldagem de Pós por Injeção**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr. -Ing.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Carvalho, Matheus Amorim

Metodologia de Obtenção de Ímãs à Base de Nd-Fe-B via
Moldagem de Pós por Injeção / Matheus Amorim Carvalho ;
orientador, Paulo Antônio Pereira Wendhausen -
Florianópolis, SC, 2013.

92 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Moldagem de Pós
por Injeção. 3. Ímãs à base de NdFeB. 4. Propriedades
Magnéticas. I. Wendhausen, Paulo Antônio Pereira. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Matheus Amorim Carvalho

**Metodologia de Obtenção de Ímãs à Base de Nd-Fe-B via
Moldagem de Pós por Injeção**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 29 de Novembro de 2013.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. – Ing.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Paulo A. P. Wendhausen, Dr.- Ing.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Orestes Estevam Alarcon, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Cristiano da Silva Teixeira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Sebastião Lauro Nau, Dr.
WEG Equipamentos Elétricos S.A.

Hidetoshi Takiishi, Dr.
IPEN

À minha esposa
Loiraci R. Carvalho
e meu filho Carlos
Henrique d'Ávila
Carvalho.

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo A. P. Wendhausen pelo apoio neste e em todos os desafios que ocorreram durante a minha trajetória profissional.

Aos colegas de trabalho do grupo de materiais magnéticos MAGMA pela colaboração nestes anos, em especial ao Cristiano da Silva Teixeira e Leonardo Ulian Lopes.

Durante a caminhada foram muitos os colegas, Henrique Neves Bez, Luiz Henrique Justo, Rubem, Marcel Pitol Trevisan, Tamara Domschke, Rafael Sotili, Guilherme Rodrigues e José Carlos Boareto. Obrigado a todos.

À UFRGS, em nome do Prof. Lício Schaeffer e do Dr. Willian Harold Deza Luna pela parceria e troca de infraestrutura para elaboração deste trabalho.

Aos colegas da empresa Steelinject, Ricardo Machado, Leopoldo Marder Jr. e Ivanor Padilha pela cooperação no trabalho.

À empresa WEG Equipamentos Elétricos S.A., em nome de Sebastião Lauro Nau e Elisabeth Hitomi Okada, pelo apoio na finalização desta etapa.

À minha família que soube compreender minhas ausências neste período.

A todos que direta ou indiretamente me auxiliaram na finalização deste trabalho.

RESUMO

Os ímãs à base de NdFeB podem ser fabricados por dois processos e são denominados: ímãs compósitos e ímãs sinterizados. Os ímãs compósitos, aglomerados em uma matriz polimérica, possuem valores de propriedades magnéticas inferiores, porém permitem a obtenção de componentes de maior complexidade geométrica. Os ímãs sinterizados, por outro lado, devido ao processo de fabricação, possuem elevados valores de propriedades magnéticas, mas possuem limitações quanto à complexidade geométrica e necessitam de processos de usinagem posterior para obtenção de componentes complexos. O presente trabalho desenvolve uma metodologia para a obtenção de ímãs à base de NdFeB via processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI), um processo capaz de fabricar componentes sinterizados com geometrias complexas “*near net shape*”. O processo de obtenção parte de um lingote comercial de NdFeB que foi cominuído utilizando-se a técnica de decrepitação por hidrogênio e moagem. Este pó foi misturado a quente com um sistema ligante polimérico capaz de ter fluidez suficiente para ser processado em uma injetora convencional. Para obtenção de ímãs anisotrópicos, o molde de injeção foi projetado e fabricado de forma a promover um campo magnético durante a injeção para o alinhamento das partículas. Posteriormente, as amostras passaram pelas etapas de extração de ligantes e sinterização, adequando estes processos à reatividade do NdFeB com os elementos oxigênio e carbono. As amostras sinterizadas foram caracterizadas em termos de propriedades magnéticas, densidade e carbono residual. Os resultados de medições das propriedades magnéticas nas direções de fácil e difícil magnetização mostraram que é possível obter ímãs anisotrópicos de NdFeB através do processo de MPI, obtendo valores de remanência de 1 T e coercividade na ordem de 1100 kA/m, com carbono residual nas amostras sinterizadas de 0,1% e densidade de 7,3 g/cm³. O trabalho apresenta resultados da influência do carbono nos valores de propriedades magnéticas, quando adicionado este elemento à composição química, obtendo-se perda de até 30% nos valores de coercividade quando adicionado 0,5% de carbono.

PALAVRAS CHAVE: Moldagem de Pós por Injeção; Ímãs à base de NdFeB; Propriedades Magnéticas.

ABSTRACT

Traditionally, NdFeB based magnets are manufactured by two processes and are called: composite magnets and sintered magnets. The composite magnets have lower magnetic properties values, however it is possible to obtain complex geometric components due to the polymeric matrix. The sintered magnets, on the other hand, due to the manufacturing process, have high magnetic properties values, but limitations on geometrical complexity and require subsequent machining processes for obtaining complex components. This work presents a methodology to obtain NdFeB based magnets via Metal Injection Moulding process (MIM). This process is capable of manufacturing sintered components near net shape. A commercial NdFeB ingot was comminuted by hydrogen decrepitation and ball milling to obtain a powder. This powder was hot mixed with a polymeric binder system capable of having fluidity to be injected into a conventional injection molding machine. To obtain anisotropic magnets, the injection mold (tool) was designed and manufactured in order to promote a magnetic field during the injection. The binder extraction and sintering processes were adapted to the reactivity of NdFeB with the elements oxygen and carbon. Sintered samples were characterized in terms of magnetic properties, density and residual carbon. The measurements of magnetic properties in the easy and hard directions show that it is possible to obtain anisotropic NdFeB magnets through MIM process, and reach remanence values of 1 T and coercivity values of 1100 kA/m, with a residual carbon of 0,1% and a final density of 7,3 g/cm³. The work presents results of the negative influence of carbon on the magnetic properties values, when this element is added to the chemical composition. Results show variations up to 30% in the coercivity when 0.5% of carbon was added.

KEYWORDS: Metal Injection Moulding; NdFeB based Magnets; Magnetic Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Curva de Histerese ilustrativa de materiais magnéticos moles, à esquerda, e duros, à direita.	24
Figura 2- Segundo quadrante da curva de histerese, indicando as principais grandezas de um ímã permanente.	25
Figura 3- Ilustração de curvas de desmagnetização (J versus H) de diferentes ímãs.	25
Figura 4- Linha cronológica da fabricação de ímãs permanentes e seus respectivos valores de Produto Energia.	26
Figura 5- Processo produtivo para a fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B sinterizados.	28
Figura 6- (A) Ilustração de lingotes de Nd-Fe-B e (B) fitas obtidas pelo processo de “ <i>strip casting</i> ”.	29
Figura 7- Ilustração do processo de Decrepitação por Hidrogênio..	31
Figura 8- Esquema de prensagem e alinhamento magnético.	33
Figura 9- Estágios da sinterização.	34
Figura 10- Ilustração de processos de fabricação de acordo com sua complexidade geométrica e volume de produção.	35
Figura 11- Fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção.	37
Figura 12- Remoção do ligante.	40

Figura 13- Análise de difratometria de raios X realizada para material à base de Nd-Fe-B, com diferentes percentuais de carbono: 0%, 0,1%, 0,4%, 0,8% e 1,2%.	42
Figura 14 - Imagem da fase rica em neodímio.	43
Figura 15 - Presença de Carbono na fase rica em neodímio.	43
Figura 16 - Presença de Oxigênio na fase rica em neodímio.....	43
Figura 17 - Variação dos valores de Coercividade com adição dos elementos carbono e oxigênio.	44
Figura 18 - Relação do teor residual de carbono com ligantes EVA, PaMS, SA e parâmetros de processo, como taxa de aquecimento e fluxo de hidrogênio.....	46
Figura 19 - Imagem exemplificando as peças produzidas via Micro-MPI de Nd-Fe-B.....	47
Figura 20- Imagem do lingote comercial utilizado, com composição $\text{Nd}_{17}\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{Co}_8\text{Fe}_{61}$	50
Figura 21- Imagem do vaso de moagem utilizado nos processos de decrepitação por hidrogênio e moagem.	51
Figura 22- Moinho planetário de alta energia.	51
Figura 23- Misturador, do tipo Z, utilizado.....	53
Figura 24- Matriz de injeção em a) o projeto realizado no software de simulação, em b) a matriz instalada na injetora.....	54
Figura 25- Simulação da indução magnética na cavidade. Imagem do software Maxwell.	55

Figura 26- Injetora ARBURG 220S, com força de fechamento de 350 kN.	56
Figura 27- Condições de pressão em função do tempo durante injeção.	57
Figura 28 - Ciclo térmico utilizado na extração de ligantes e sinterização.	58
Figura 29 - Forno, sistema de bombas de vácuo e injeção de gases utilizados para extração dos ligantes e sinterização.	58
Figura 30 - Histeresígrafo BROCKHAUS para medição de propriedades magnéticas.	59
Figura 31 - Micrografia do pó após processo de deciptação por hidrogênio e moagem de alta energia.	64
Figura 32 - Gráfico de torque típico de misturas de pós metálicos e polímeros em misturadores Z-blade.	65
Figura 33 - Forma final dos grânulos, após mistura ser resfriada e triturada.	65
Figura 34 - (A) Imagem da amostra injetada com o canal de injeção e (B) imagem da superfície da amostra via MEV, imagem formada a partir de elétrons retroespalhados, com ampliação de 500X.	66
Figura 35 - Gráfico de remoção percentual dos polímeros (Parafina e Etil Vinil Acetato) em função do tempo de imersão em hexano.	67
Figura 36 - Poro residual proveniente da extração da parafina e do etil vinil acetato.	67

Figura 37 - Ensaio de termogravimetria de uma amostra após a extração química.	68
Figura 38 - Imagem da peça após o processo de sinterização.	69
Figura 39 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da microestrutura da peça sinterizada.....	69
Figura 40 - Defeito de Injeção. Aumento de 5X. Imagem realizada em estereoscópio.	71
Figura 41 - Curvas de desmagnetização analisadas na direção de fácil e difícil magnetização.	72
Figura 42 - Influência do carbono nas características magnéticas. ..	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações dos ímãs de ETRs em diferentes setores.	17
Tabela 2 - Demanda de ímãs à base de NdFeB.	18
Tabela 3 - Composição da mistura entre pós e polímeros.	52
Tabela 4 - Parâmetros do processo de moldagem por injeção.	56
Tabela 5 - Resultados de densidade para amostras com adição de carbono.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETR	Elementos terras raras	
MPI	Moldagem de pós por injeção	
Hd	Campo desmagnetizante	[kA/m]
Br	Remanência	[T]
HcJ	Coercividade Intrínseca	[kA/m]
HcB	Campo Coercivo	[kA/m]
BH_{máx}	Produto Energia Máximo	[kJ/m ³]
Tc	Temperatura de Curie	[°C]
J	Polarização	[T]
Js	Polarização de Saturação	[T]
Nd₂Fe₁₄B	Material magnético à base de neodímio, ferro e boro.	

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	OBJETIVOS.....	20
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS – ÍMÃS PERMANENTES	23
2.2.	ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE ND-FE-B – PROCESSO PRODUTIVO CONVENCIONAL	27
2.2.1.	<i>Obtenção da liga</i>	29
2.2.2.	<i>Decrepitação por Hidrogênio</i>	29
2.2.3.	<i>Moagem</i>	31
2.2.4.	<i>Prensagem e Alinhamento Magnético</i>	32
2.2.5.	<i>Sinterização</i>	33
2.2.6.	<i>Operações secundárias</i>	34
2.3.	MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO	35
2.3.1.	<i>Características Gerais de Pós para MPI</i>	37
2.3.2.	<i>Ligantes</i>	38
2.3.3.	<i>Extração dos Ligantes</i>	39
2.3.4.	<i>Sinterização</i>	40
3.	PRINCIPAIS LIMITAÇÕES DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÍMÃS À BASE DE NdFeB	41
3.1.	EVITAR OXIDAÇÃO DURANTE O PROCESSAMENTO.....	41
3.2.	EVITAR CONTAMINAÇÃO COM CARBONO.....	41
4.	APLICAÇÃO DA MPI PARA OBTENÇÃO DE ÍMÃS À BASE DE ETRs –ESTADO ATUAL DAS PESQUISAS.....	45
5.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
5.1.	OBTENÇÃO DE AMOSTRAS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO	49
5.1.1.	<i>Preparação do pó</i>	49
5.1.1.1.	<i>Decrepitação por Hidrogênio</i>	50
5.1.1.2.	<i>Moagem de Alta Energia</i>	51
5.1.1.3.	<i>Preparação da mistura injetável</i>	52
5.1.2.	<i>Molde de Injeção</i>	53
5.1.2.1.	<i>Injeção da mistura de Nd-Fe-B</i>	55

5.1.3.	<i>Extração de ligantes e Sinterização.....</i>	<i>57</i>
5.1.4.	<i>Caracterização das amostras</i>	<i>59</i>
5.2.	ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CARBONO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS..	60
5.2.1.	<i>Liga e percentuais de Carbono adicionados</i>	<i>60</i>
5.2.2.	<i>Caracterização das amostras</i>	<i>61</i>
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
6.1.	OBTENÇÃO DE AMOSTRAS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO	63
6.1.1.	<i>Caracterização do pó.....</i>	<i>63</i>
6.1.2.	<i>Preparação e caracterização da mistura injetável</i>	<i>64</i>
6.1.3.	<i>Moldagem por Injeção</i>	<i>65</i>
6.1.4.	<i>Extração de Ligantes e Sinterização</i>	<i>66</i>
6.1.5.	<i>Caracterização de Propriedades Magnéticas, Densidade e Carbono Residual.....</i>	<i>70</i>
6.2.	ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CARBONO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	72
7.	CONCLUSÕES	75
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A – Publicações	85

1. INTRODUÇÃO

A crescente utilização de ímãs à base de Elementos Terras Raras (ETRs) como componente estratégico para o aumento da eficiência energética, principalmente em motores e geradores elétricos e para novas aplicações de elevado impacto econômico e ambiental, destacando-se, em especial, os veículos elétricos e híbridos e a geração de energia eólica, vem gerando grande interesse, por parte de empresas e institutos de pesquisa no desenvolvimento destes componentes.

O aumento da demanda global favoreceu o aprimoramento dos processos produtivos de ímãs à base de ETRs, reduzindo o custo e aumentando sua competitividade, tornando os ímãs à base de ETRs os de maior participação atualmente, em termos de valor agregado (BROWN, 2002).

Os ímãs de ETRs são aplicados nas mais diversas áreas, como se pode verificar na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicações dos ímãs de ETRs em diferentes setores.

Equipamentos Industriais		Transporte elétrico	
Motores, Drives elétricos, Compressores, Sugadores, Ventiladores, Ferramentas Mecânicas		Veículos Elétricos e Marítimo e Aeroespacial	Híbridos,
Geração de Energia		Eletrônicos de Consumo	
Sistema de geração eólica, Hidroeletricidade		Computadores, Plotters, Scanners, Fax	Impressoras,
Aplicações Domésticas		Aplicações Militares	
Refrigeradores, Lavadoras de roupa, Lava-louças, Condicionadores de Ar		Submarinos, Veículos militares	Sistemas de radar,
Dispositivos Eletro Médicos		Dispositivos de Serviço Público	
Dispositivos Odontológicos, Marcapassos, Cadeiras de rodas elétricas, Aparelhos de ressonância magnética		Caixa automático, Máquinas de venda, Leitores de código de barras, Sistemas de controle ambiental	

Fonte: IMCOA, 2008.

Segundo dados da *IMCOA*, a produção mundial de ímãs à base de ETRs no ano de 2008 foi de 32 kt e, estima-se que, devido ao aumento da demanda desses materiais em duas áreas de grande consumo,

veículos elétricos e turbinas eólicas, a demanda no ano de 2020 seja de cinco vezes e nove vezes em 2030, conforme indica a Tabela 2.

Tabela 2 - Demanda de ímãs à base de NdFeB.

Cenário do consumo de ímãs à base de elementos terras raras	2020	2030
Demanda total de ímãs (kt/ano)	147	280
Demanda para veículos elétricos (kt/ano)	74	130
Demanda para turbinas eólicas (kt/ano)	22	42

Fonte: IMCOA, 2008.

Os ímãs à base de ETRs são comercialmente divididos em dois grupos principais, segundo seu processo de fabricação: ímãs compósitos e ímãs sinterizados.

Os ímãs compósitos são fabricados por meio da obtenção de pós policristalinos monofásicos aglomerados numa matriz polimérica. Esses pós podem ser obtidos por técnicas como solidificação rápida e são, de maneira geral, magneticamente isotrópicos. Estes ímãs possuem valores de propriedades magnéticas inferiores aos obtidos por sinterização devido à presença da fase polimérica [MA, 2002], porém ressalta-se como vantagem dos ímãs compósitos a moldabilidade provinda da fase polimérica, podendo ser fabricados por processos de injeção, compressão e laminação, sendo possível a obtenção de componentes com maior complexidade geométrica quando comparado aos ímãs sinterizados.

Os ímãs sinterizados, por outro lado, passam por um processamento que consiste de variantes da metalurgia do pó, onde pós monocristalinos são orientados e sinterizados a fim de constituírem uma microestrutura com alto grau de orientação cristalográfica. A fabricação de ímãs de ETRs sinterizados está ligada a um complexo controle microestrutural, para obtenção dos elevados valores de propriedades magnéticas (COEY, 1996). O processo de metalurgia do pó é o mais indicado para o processamento desses materiais, devido às características das matérias primas particuladas e do desenvolvimento microestrutural durante a etapa de sinterização [BROWN, 2002]. Devido às características do processo de metalurgia do pó convencional, os ímãs sinterizados geralmente são fabricados a partir da compactação de blocos que, após o processo de sinterização, são usinados por processos não convencionais, como eletroerosão e retífica, chegando às formas finais comerciais, como segmentos de arco, blocos, cilindros,

tiras, etc. Para o caso de aplicações que requeiram ímãs com valores de propriedades magnéticas superiores e geometrias complexas, torna-se necessário arcar com o elevado custo da usinagem de ímãs obtidos através do processo de metalurgia do pó convencional. Além dos custos envolvidos com o processo de usinagem não convencional, estima-se que as perdas de material durante a usinagem de componentes magnéticos cheguem a valores de 30%, aumentando ainda mais os custos envolvidos na fabricação destes componentes.

Dentro desse contexto, torna-se viável a fabricação de componentes magnéticos por processos “*near net shape*”¹, ou seja, processos capazes de fabricar o componente o mais próximo da sua geometria final, reduzindo operações adicionais ao processo de fabricação. Dentre os processos classificados como “*near net shape*” a Moldagem de Pós por Injeção (MPI) surge como um processo promissor na fabricação de componentes magnéticos. O processo de MPI surgiu na década de 20, quando foi utilizado para a fabricação de componentes cerâmicos, mas se tornou efetivamente viável na década de 70, com o aprimoramento das máquinas injetoras. O processo é derivado da metalurgia do pó convencional e consiste na mistura do pó do material a ser processado com um sistema polimérico com fluidez suficiente para que a mistura possa ser injetada em uma máquina injetora, semelhante à utilizada na moldagem de termoplásticos. Os polímeros adicionados são veículos temporários para a moldagem do componente e precisam ser removidos, normalmente pela ação térmica, e/ou química. A estrutura porosa é então sinterizada, de maneira semelhante a outros processos provindos da metalurgia do pó (GERMAN, 1998).

No caso da fabricação de componentes magnéticos por MPI o processo se destaca pela moldabilidade do processo convencional de injeção de termoplásticos, porém sem a presença da fase polimérica no componente final, como acontece com os ímãs compósitos. O processo permite a fabricação de componentes geometricamente complexos “*near net shape*”, com alta produtividade, baixa porosidade residual e controle microestrutural, características essas necessárias para obtenção de valores elevados de propriedades magnéticas no ímã final.

Outra possibilidade na fabricação de componentes magnéticos via MPI é a fabricação de componentes de tamanhos reduzidos

¹ Dimensões finais desejadas com um mínimo de usinagem ou acabamento, reduzindo significativamente os custos de fabricação de componentes.

(microcomponentes) para aplicação em conjuntos miniaturizados, como os ímãs utilizados em “discos de armazenamento de dados”, micro motores e microcompressores.

Em contrapartida, a fabricação de ímãs à base de ETRs pelo processo de moldagem de pós por injeção possui desafios, principalmente relacionados à reatividade dos ETRs com os elementos oxigênio e carbono. Durante o processamento, ocorre a exposição da liga metálica ao oxigênio e a reação com os produtos de decomposição dos ligantes, levando à degradação do material em ambos os casos. Tais fenômenos diminuem os valores de propriedades magnéticas destes materiais, produzindo ímãs de baixa qualidade e inviabilizando sua aplicação. (MINOWA, 1991)

Ademais, para que o ímã desenvolva elevados valores de propriedades magnéticas, ele deve possuir textura cristalográfica, que é obtida através do processo de alinhamento magnético das partículas. Na fabricação de ímãs via MPI, o campo magnético responsável pelo alinhamento deve ser aplicado na cavidade do molde, durante o processo de injeção, enquanto as partículas estão no meio polimérico em estado viscoso devido ao aquecimento. Caso o campo magnético não seja aplicado no instante correto, a viscosidade do polímero será afetada pelo resfriamento e pode dificultar a rotação das partículas.

Tendo em vista os desafios explicitados, propõe-se neste trabalho avaliar a obtenção de amostras anisotrópicas à base de Nd-Fe-B pelo processo de moldagem de pós por injeção. Para a fabricação de amostras anisotrópicas um molde de injeção foi projetado e fabricado a fim de promover um campo magnético no momento da injeção. O processamento das amostras foi realizado de forma a minimizar a oxidação e a contaminação com resíduos do sistema ligante. As amostras foram caracterizadas em termos de sua densidade e carbono residual para avaliar a eficiência da extração química e térmica e as propriedades magnéticas foram mensuradas com o objetivo de verificar o grau de alinhamento obtido. Como forma de avaliar a influência do elemento carbono nos valores de propriedades magnéticas, amostras foram obtidas pelo processo convencional de compactação e sinterização, adicionando este elemento durante o processamento nas proporções de 0,25 e 0,50 %.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é dominar a metodologia de obtenção de ímãs à base de Nd-Fe-B a partir do processo de Moldagem de Pós

por Injeção e caracterizar suas propriedades magnéticas, densidade e carbono residual da liga sinterizada.

De forma a maximizar as propriedades magnéticas, outra finalidade do trabalho é a obtenção de ímãs anisotrópicos, e para tal, o projeto e fabricação de ferramental para a injeção das amostras com campo magnético faz-se necessária.

Como a extração dos ligantes poliméricos pode gerar resíduos de carbono, outro objetivo é verificar o efeito de diferentes percentuais de carbono nos valores de propriedades magnéticas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS – ÍMÃS PERMANENTES

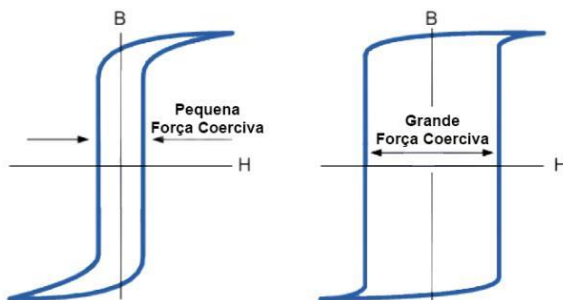
O'Handley, 2000, define materiais ferromagnéticos como sendo materiais onde há o ordenamento dos momentos atômicos em longo alcance, apresentando uma magnetização espontânea. Estes podem ser diferenciados de acordo com suas propriedades magnéticas em dois grupos: materiais magnéticos moles e materiais magnéticos duros.

Para a medição das propriedades magnéticas é traçada uma curva de histerese, também denominada de curva BH, que é a resposta do material (em termos de indução) a um campo magnético externo aplicado. No caso dos materiais ditos magnéticos moles a área no interior desta curva é pequena, apresentando um formato estreito, como ilustrado na Figura 1, à esquerda. Embora um material magnético mole possa apresentar um considerável valor de remanência (indução a campo zero) sua coercividade é baixa (CULLITY E GRAHAM, 2008). A capacidade dos materiais ferromagnéticos moles de manter sua polarização remanente é considerada baixa, havendo, em muitos casos a desmagnetização completa pelo próprio campo desmagnetizante (H_d). Os materiais magnéticos moles mais comuns são ligas à base de ferro puro, ligas de Fe-Co, níquel ou silício, entre outras, e são aplicados principalmente em núcleos de eletroímãs, rotores e estatores de máquinas elétricas e transformadores.

Por outro lado, existem outros materiais que demandam campos muito mais elevados para sua saturação, sendo denominados materiais magneticamente duros. Devido a sua “dureza” magnética, conseguem resistir ao próprio campo desmagnetizante e reter a magnetização, gerando fluxo magnético, e assim sua característica de material magnético duro ou também denominado de ímã permanente (CULLITY E GRAHAM, 2008).

Na Figura 1, à direita, está ilustrada a curva de histerese de um material magnético duro, onde é possível observar altos valores de coercividade se comparado ao material magnético mole, ilustrado à esquerda. Entre os principais materiais ferromagnéticos duros estão as ferrites e os compostos de metais de transição e elementos terras-raras, dentre os quais se destaca o composto Nd-Fe-B.

Figura 1- Curva de Histerese ilustrativa de materiais magnéticos moles, à esquerda, e duros, à direita.



Fonte: Traduzido de Electronic-Tutorials, 2011.

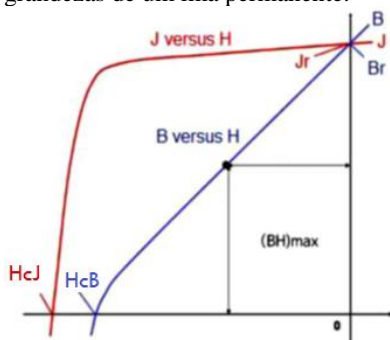
A curva de histerese fornece informações fundamentais sobre as propriedades magnéticas que caracterizam o material. A Figura 2 é uma representação do segundo quadrante da curva de histerese, contendo as principais propriedades magnéticas do material. São eles: A remanência (B_r), a coercividade intrínseca (H_{cJ}) e o campo coercivo (H_{cB}).

A Remanência (B_r) é caracterizada como o campo magnético produzido por um material magnetizado, ou o campo retido no material quando há eliminação do campo externo aplicado. Sua unidade no S.I. é T (Tesla). A Coercividade Intrínseca (H_{cJ}) é a resistência a um campo desmagnetizante (contrário ou reverso). Quanto maior a coercividade, mais difícil um ímã permanente se desmagnetizar. Sua unidade no S.I. é A/m. Já o campo coercivo (H_{cB}) é definida como o campo necessário para reduzir a indução magnética a zero. Sua unidade no S.I. é A/m.

O produto energia máximo ($BH_{máx}$) corresponde a máxima energia que pode ser armazenada em um certo volume de material, ou seja, é a referência da energia de um ímã permanente. Para obter-se este valor, multiplicam-se os valores da indução pelos respectivos campos desmagnetizantes, sendo o valor máximo atingido o produto de energia máximo. Sua unidade no S.I. é kJ/m^3 .

Na caracterização dos ímãs via técnicas de magnetometria, tais propriedades são mensuradas com o uso de um histeresígrafo, conforme exposto na seção 5.1.4.

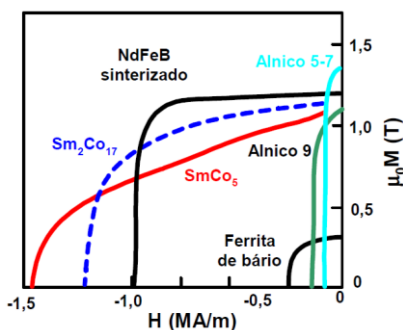
Figura 2- Segundo quadrante da curva de histerese, indicando as principais grandezas de um ímã permanente.



Fonte: Traduzido de Electronic-Tutorials, 2011.

Em termos de valores, os ímãs à base de Nd-Fe-B se destacam dos demais devido aos altos valores das propriedades magnéticas como: remanência, coercividade e produto energia, conforme pode ser observado na Figura 3, que ilustra as curvas de desmagnetização de diversos ímãs.

Figura 3- Ilustração de curvas de desmagnetização (J versus H) de diferentes ímãs.



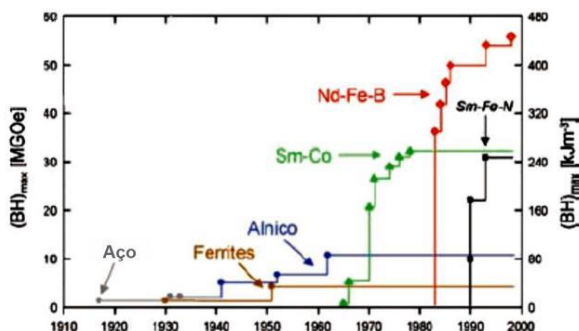
Fonte: Traduzido de Electronic-Tutorials, 2011.

O Produto Energia Máximo ($BH_{\text{máx}}$) é a propriedade que melhor define as qualidades desejadas de um ímã, uma vez que está relacionada com a indução gerada e a capacidade de reter esta indução sem desmagnetizar-se (relacionada à coercividade e quadratura da curva de desmagnetização).

A diferença nos valores de Produto Energia Máximo entre os diferentes ímãs está diretamente relacionada à utilização dos ETRs na composição química dos ímãs. A Figura 4 apresenta, cronologicamente, a descoberta dos diversos materiais magnéticos, comparando com o Produto Energia Máximo gerado por eles. Até meados de 1960, os ímãs permanentes disponíveis eram, em sua maioria, os aços temperados, os ímãs óxidos (ferrites)² e o AlNiCo³. A partir da década de 70, com a introdução dos ETRs na composição química, surgiu um novo conceito de super-ímãs, devido aos valores de propriedades magnéticas superiores em comparação aos ímãs da época. Os ímãs de ETRs possuem este nome por possuir em sua composição elementos químicos do grupo dos Lantanídeos, como o neodímio (Nd), samário (Sm), disprósio (Dy), praseodímio (Pr), entre outros.

Os ímãs à base de samário (Sm) e cobalto (Co) foram os primeiros a serem aplicados comercialmente e suas propriedades em altas temperaturas faz com que sejam utilizados até hoje. Em meados de 1980, a descoberta dos ímãs de neodímio (Nd), ferro (Fe) e boro (B) (Nd-Fe-B) possibilitou a fabricação de ímãs com valores de produto-energia ainda maiores, a um custo menor que o dos ímãs de Sm-Co. Atualmente, os ímãs de Nd-Fe-B são os que apresentam os maiores valores de Produto Energia Máximo, e comparando com as tradicionais ferrites, esta propriedade pode ser 10 vezes maior.

Figura 4- Linha cronológica da fabricação de ímãs permanentes e seus respectivos valores de Produto Energia.



Fonte: Gutfleisch *et al.*, 2011.

² Ferrite de Bário - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; Ferrite de Estrôncio - $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

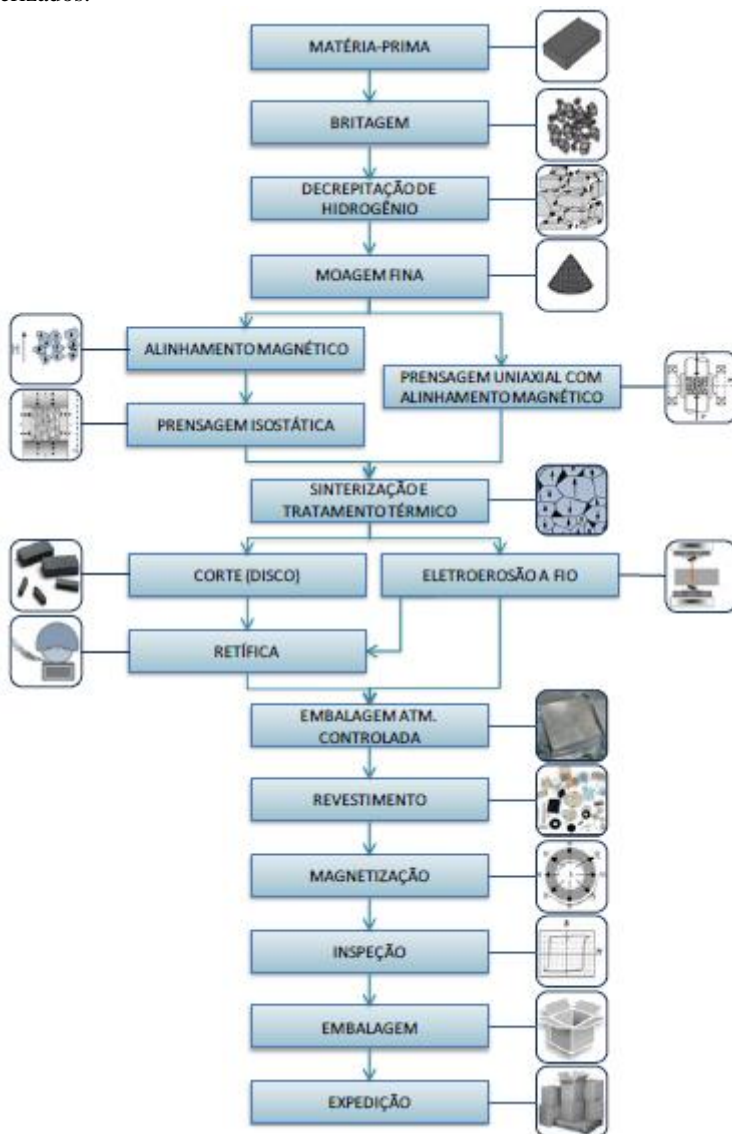
³ AlNiCo - Ligas mais conhecidas: AlNiCo5 (15%Ni, 25%Co, 9%Al, 3%Cu e 48%Fe); AlNiCo12 (18%Ni, 35%Co, 6%Al, 8%Ti e 33%Fe).

2.2. ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE ND-FE-B – PROCESSO PRODUTIVO CONVENCIONAL

A fabricação de ímãs de ETRs sinterizados está ligada a um complexo controle microestrutural para obtenção de elevados valores de propriedades magnéticas satisfatórias. O processo de metalurgia do pó é o mais indicado ao processamento destes materiais, graças às características das matérias primas particuladas e do desenvolvimento microestrutural durante a etapa de sinterização (BROWN, 2002).

A Figura 5 apresenta o processo produtivo, ilustrando as etapas do processo de fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B.

Figura 5- Processo produtivo para a fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B sinterizados.



Fonte: Adaptado de Vacuumschmelze.

2.2.1. Obtenção da liga

Para a fabricação de ligas de Nd-Fe-B, responsável por 95% dos ímãs com base em ETRs no mercado atual, os elementos constituintes (Nd, Fe, B ou ligas FeB) são fundidos em fornos de indução à vácuo. O material fundido pode ser depositado e resfriado em moldes para produção de lingotes, como ilustrado na Figura 6A, ou ser resfriado rapidamente na forma de fitas pelo processo de “*strip-casting*”⁴, Figura 6B.

Figura 6- (A) Ilustração de lingotes de Nd-Fe-B e (B) fitas obtidas pelo processo de “*strip casting*”.



Fonte: Produzido pelo autor.

O processo de produção da liga por “*strip-casting*” tem como principal vantagem ser um processo contínuo, enquanto a produção de lingotes é realizada em batelada. Segundo Sagawa, 1984, a proporção mássica básica de uma liga convencional é de 15% Nd, 77% Fe e 8% B. Nesta razão, obtêm-se uma liga hiper-estequiométrica rica em neodímio (com relação à fase estequiométrica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, principal responsável pelas propriedades magnéticas deste tipo de ímã).

2.2.2. Decrepitação por Hidrogênio

A decrepitação por hidrogênio (HD⁵) é o processo que visa fragilizar e fragmentar o material, através da difusão do hidrogênio na rede cristalina, de maneira que facilite a cominuição das partículas na moagem, aumentando assim o rendimento deste processo.

⁴ O processo de “*strip-casting*” consiste na solidificação rápida do metal através do resfriamento do mesmo em um disco refrigerado.

⁵ HD – Do Inglês “Hydrogen Decrepitation”

Como descrito na literatura (L'HERITIER *et al.*, 1984) ligas como $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ reagem fortemente com o hidrogênio (H), em moderadas pressões, devido a uma reação exotérmica que leva a uma decrepitação do lingote. Harris *et al.*, 1985, verificaram que a liga durante sua exposição ao H à temperatura ambiente, absorve H formando um hidreto metálico com consequente aumento do seu volume e, desta forma, ocorre sua decrepitação.

McGuiness *et al.*, 1986, produziram ímãs de Nd-Fe-B utilizando a rota de decrepitação por H e moagem por atrito (“*attritor milling*”⁶). O procedimento experimental adotado para produzir ímãs pelo processo HD foi o seguinte:

- O lingote bruto de fusão foi fragmentado em pedaços de 1 a 2 cm³, dispostos em seguida, em um vaso de aço inoxidável para hidrogenação;
- O vaso foi então submetido a vácuo antes de adicionar o H₂;
- O H₂ foi introduzido no vaso até uma pressão de 40 bar à temperatura ambiente (estudos posteriores mostraram que a pressão de 1 bar pode ser utilizada nesta etapa);
- A absorção de H₂ pela liga foi acompanhada de aumento de temperatura (natureza exotérmica da absorção de H₂);
- Após a etapa de decrepitação por H₂, o pó (tamanho de partícula menor que 1 mm) foi transferido para o moinho para sua moagem utilizando ciclohexano como meio de moagem e, após moagem, o pó foi seco para a obtenção dos ímãs. Os ímãs produzidos apresentaram boas propriedades magnéticas ($B_r = 1175$ mT e $H_c = 740$ kA/m) (SOARES, 2005).

Harris, 1987, estudou as reações de absorção e dessorção de H₂ pela liga Nd-Fe-B e observaram que para a liga estequiométrica $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), foi necessário realizar tratamento térmico na liga para eliminar o Fe livre (Fe- α) e, para que ocorresse a absorção

⁶ No “*attritor milling*” o vaso de moagem fica em repouso e são colocados um ou mais agitadores dentro do vaso e estes agitadores giram a centenas de rotações por minuto, misturando assim as bolas e as partículas de material a ser moído.

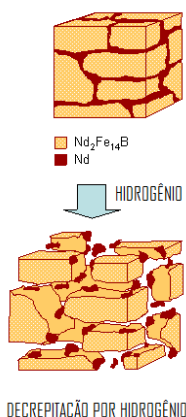
de H_2 . Foi necessário aquecer a liga até 160 °C. Para a liga $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ não foi necessário o aquecimento devido à presença de fase rica em Nd no contorno de grão.

Harris *et al.*, 1987 e McGuiness, 1990, estudaram a utilização a utilização do H_2 no processamento dos ímãs de Nd-Fe-B, verificando que o processo de absorção do gás pela liga acontece em dois estágios, sendo: o primeiro, na fase rica em Nd e no segundo, na fase matriz ($Nd_2Fe_{14}B$).

McGuiness & Harris, 1988 e McGuiness *et al.*, 1990, realizaram um estudo sobre a absorção e a dessorção de H_2 pela liga Nd-Fe-B, variando-se a concentração de Nd para verificar a influência da fase rica em Nd na reação. Foi constatado que a fase $Nd_2Fe_{14}B$ absorve 3,3 átomos de H por célula unitária e que cada átomo de Nd na fase rica em Nd, estaria associado a 2,8 átomos de H.

A Figura 7 ilustra o que ocorre com a microestrutura das ligas Nd-Fe-B após a decrepitação. A maior vantagem do processo HD é a obtenção de um pó fino, que permite a eliminação de certas etapas de moagem, reduzindo consideravelmente os tempos necessários e os custos envolvidos no processo.

Figura 7- Ilustração do processo de Decrepitação por Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de (Coey, 1996).

2.2.3. Moagem

Para atingir valores de propriedades magnéticas adequadas, o tamanho final de grão do material após o processo de moagem deve ser

controlado, para tal, o tamanho de partícula do pó utilizado para a fabricação do ímã deve ter entre 3 a 15 μm (COEY, 1996).

No caso de ímãs de ETRs, a tecnologia mais utilizada para obtenção de pós finos é a moagem a jato (“*jet milling*”). Nesse processo, o material é moído apenas por meio da colisão entre suas próprias partículas, prevenindo a contaminação da liga com os materiais constituintes do moinho. Uma atmosfera de gás inerte é utilizada para o controle oxidativo deste processo. (O’HAMDLEY, 2000)

Outro processo utilizado é a moagem em moinho de bolas, como os moinhos do tipo Spex, planetário e atritor. A cominuição do pó ocorre pelo choque das esferas de moagem sobre as partículas do material. Nesse processo, é importante a relação entre a massa das esferas e a massa do material a ser moído para maximizar a eficiência da moagem. (O’HAMDLEY, 2000)

Uma vez moídos, estes materiais são extremamente reativos ao oxigênio do ar, sendo inclusive pirofóricos. A contaminação pelo oxigênio presente no ar provocará a degradação das propriedades magnéticas do ímã final, fazendo necessária a manipulação destes pós com equipamentos anaeróbicos especiais.

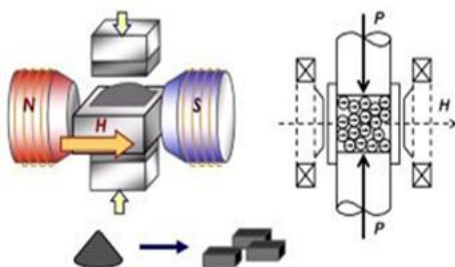
2.2.4. Prensagem e Alinhamento Magnético

O tamanho médio de partícula e a distribuição granulométrica são determinantes para o alcance das propriedades magnéticas desejadas. As partículas monocristalinas geradas na moagem possuem grande capacidade de rotação na presença de um campo magnético induzido, gerando a formação de uma textura cristalográfica no ímã. O grau de textura (ou anisotropia), afeta a indução gerada pelo ímã, devido ao alinhamento do fluxo magnético gerado pelo material.

Para gerar a desejada anisotropia magnética, a etapa de prensagem deve estar acoplada a um sistema de indução de campo magnético. Usualmente dois processos podem ser utilizados, prensagem uniaxial convencional sob campo magnético contínuo ou prensagem isostática com pulso magnético. Nessa última, devido ao menor grau de desarranjo das partículas na prensagem isostática, o alinhamento pode ser feito com um pulso magnético antes da prensagem, assim dispensando a presença de campo durante o processo de compactação.

A Figura 8 ilustra a prensagem uniaxial dos pós em uma matriz com aplicação de campo magnético externo.

Figura 8- Esquema de prensagem e alinhamento magnético.



Fonte: Adaptado de Azom.com.

A não aplicação de campo durante a compactação gera um ímã sem textura, ou isotrópico, que possui aproximadamente metade da remanência ou $\frac{1}{4}$ do produto-energia máximo, tornando-os não satisfatórios para a maioria das aplicações.

2.2.5. Sinterização

Depois de compactados, os ímãs são submetidos a um tratamento térmico de sinterização, com a temperatura na faixa de 1000 – 1100 °C sob alto vácuo, ou sob uma atmosfera inerte para atingir mais de 95% da densidade teórica.

Esse processo tem muita importância para a fabricação, pois, além de consolidar a forma compactada pela união das partículas, gera uma fase líquida rica em neodímio, que se forma nos contornos de grão, aumentando a coercividade do ímã. Geralmente, também é aplicado um tratamento térmico pós-sinterização (SAGAWA, 1984), em torno de 650 °C durante 1 hora, para maximizar os valores de coercividade.

A Figura 9 ilustra as etapas de sinterização, sendo (A) o estágio inicial de sinterização e a formação de conexão entre partículas, comumente chamada de formação de pescoço, (B) o estágio intermediário de sinterização com início da densificação, mas ainda com porosidade interconectada e o estágio (C) com a formação de contornos de grão no contato entre as partículas, chegando na retração final e o coalescimento de poros isolados.

Figura 9- Estágios da sinterização.



Fonte: Traduzido de (GERMAN, 1990).

No caso dos ímãs, como o processo de sinterização ocorre à temperatura superior à Temperatura de Curie⁷, o ímã após a sinterização não possui magnetização remanente, sendo necessário, neste caso, a sua magnetização posterior. O processo de magnetização comumente utilizado é a magnetização em forma de pulso, onde um banco de capacitores descarrega a sua energia em uma bobina gerando um elevado campo magnético em escala de milissegundos.

2.2.6. Operações secundárias

Após o processo de sinterização, os ímãs geralmente sinterizados no formato de blocos, são então usinados para obtenção da sua geometria final. Os processos de usinagem comumente usados são os processos não convencionais de usinagem, como a eletroerosão a fio seguida geralmente por retífica.

Processos de recobrimento na superfície do ímã se fazem necessários para o transporte, armazenamento e quando na aplicação há exposição a agentes corrosivos. Recobrimentos com níquel, cromo e pintura epóxi são comumente encontrados em ímãs comerciais.

⁷ Temperatura de Curie (T_c) pode ser definida como a temperatura à qual um material ferromagnético torna-se paramagnético.

2.3. MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

Como o objetivo deste trabalho é o estudo do processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI) aplicado a ímãs à base de Nd-Fe-B, faz-se necessária uma revisão bibliográfica sobre este processo.

O processo de Moldagem de Pós por Injeção – MPI, internacionalmente denominado como *Powder Injection Molding* – PIM, se divide em Injeção de Pós Metálicos, conhecida como *Metal Injection Molding* – MIM, e Injeção de Pós Cerâmicos, conhecida como *Ceramic Injection Molding* – CIM.

Sua aplicação se dá em situações onde há complexidade geométrica, com alto volume de produção, e em geral, em situações onde os demais processos produtivos apresentam custos muito elevados. A Figura 10 mostra a aplicação de diversos processos produtivos de acordo com o volume de produção e a complexidade geométrica. O processo convencional de Metalurgia do pó se torna mais competitivo quando se necessita de geometrias simples e alta produtividade, já o processo de microfusão (comumente chamado de cera perdida) e o processo de usinagem são ideais quando se deseja complexidade geométrica e baixos volumes. No entanto, o processo MPI é capaz de produzir grandes volumes com elevada complexidade geométrica.

Figura 10- Ilustração de processos de fabricação de acordo com sua complexidade geométrica e volume de produção.



Fonte: Traduzido de AIMME.

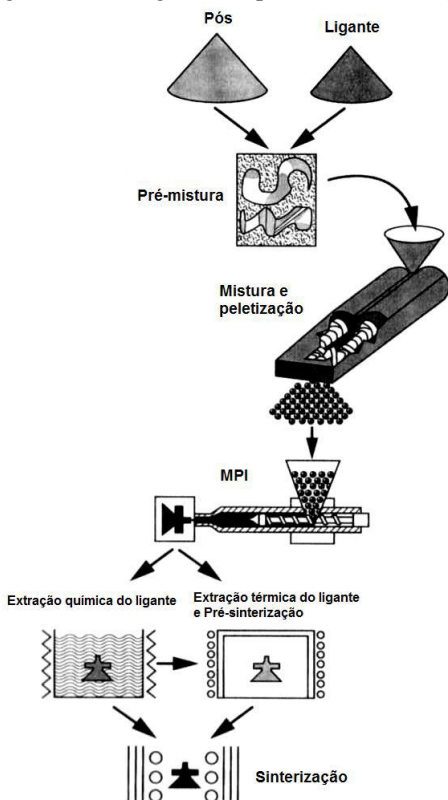
A principal vantagem desse processo é a produção econômica de peças de geometria complexa com materiais de alto desempenho. Ressalta-se a economia com etapas de usinagem, uma vez que as peças

processadas possuem geometria final muito próxima à determinada, permitindo facilidade de controle, flexibilidade e automação do processo. Pode-se citar também a redução de custos com matéria-prima, dado que não há desperdício de material.

O processo consiste basicamente das seguintes etapas, representadas na forma de um diagrama na Figura 11 (GERMAN, 1990):

- Mistura do pó da liga desejada com um sistema ligante formando uma carga injetável (com plasticidade);
- Moldagem da carga injetável em uma matriz com a geometria desejada da peça por meio do uso de uma injetora (semelhante à injetora convencional de polímeros);
- Extração do sistema ligante da peça moldada por meio de processos químicos e/ou termoquímicos;
- Sinterização, onde os fenômenos de difusão proporcionam a densificação da peça e eliminação dos poros, consequentemente provendo resistência mecânica e a obtenção das propriedades finais da peça.

Figura 11- Fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção.



Fonte: Traduzido de (GERMAN, 1990).

2.3.1. Características Gerais de Pós para MPI

Segundo German, 1990, as seguintes características são requeridas para garantir a qualidade dos pós para a MPI.

- Tamanho de partícula entre 0,5 e 25 μm ;
- Não apresentar aglomeração;
- Forma de partícula predominantemente esférica;
- Partículas densas e isentas de vazios internos e porosidade;
- Superfície da partícula limpa para interação com o ligante.

2.3.2. Ligantes

O ligante serve de veículo temporário, permitindo a injeção homogênea do pó dentro de uma fôrma desejada (molde) e garante a integridade do componente durante o manuseio antes da etapa de sinterização. Cinco fatores são atribuídos à mistura injetável: característica do pó, composição do sistema ligante, relação de quantidade entre pó/ligante, método de mistura e peletização.

As propriedades reológicas das cargas influenciam muito na injeção, principalmente a viscosidade, elasticidade e plasticidade. No processo de moldagem de pós por injeção, o ligante utilizado é usualmente formado por vários componentes poliméricos, a fim de que a mistura adquira as características necessárias, já que nenhum composto orgânico simples satisfaz plenamente todos os requisitos. São eles:

- Polímeros de baixo peso molecular, que facilitam o escoamento da mistura durante a moldagem do componente. Como exemplos estão a parafina, a cera de abelha, a cera de carnaúba, etc.
- Polímeros de cadeia molecular grande, que possuem rigidez suficiente para promover uma boa sustentação e resistência ao moldado, principalmente na etapa inicial de remoção do ligante de cadeia curta. Alguns exemplos são o polipropileno, o poliestireno, o acetato de vinil etila, etc.
- Os surfactantes, que são capazes de reduzir a tensão superficial de líquidos, aumentando a coesão e a molhabilidade entre o ligante e as partículas metálicas. Como exemplos de surfactantes estão o ácido esteárico e o estearato de zinco.

A utilização de um ligante multicomponente propicia também a retirada seletiva do ligante, garantindo assim, a retenção da forma do componente durante a sinterização.

Um bom ligante não deve reagir com o pó, e sim, ter uma boa adesão a ele, deve molhar a superfície do pó para propiciar uma boa fluidez à mistura e baixar a sua viscosidade, deve ser facilmente removível do sistema e os produtos da sua decomposição não devem ser tóxicos. É evidente que a introdução de um ligante polimérico à mistura

exige a etapa de remoção desse aditivo antes da sinterização. Quando da retirada do ligante, a interação entre ligante e partícula é totalmente substituída pela força de coesão entre as partículas. (GERMAN, 1990)

2.3.3. Extração dos Ligantes

A extração dos ligantes é considerada uma etapa crítica ao processo, uma vez que o sistema ligante é o suporte que mantém a integridade da peça e sua remoção gera uma estrutura altamente porosa e muito frágil (GERMAN, 1990).

Existem diversas técnicas para a remoção dos ligantes dispondo-se de combinações de extração química e térmica. É um processo essencialmente lento, uma vez que a saída brusca do sistema ligante pode causar defeitos como perda de forma e formação de bolhas. De acordo com a formulação dos polímeros utilizados como sistema ligante, estabelecem-se as estratégias para a extração dos mesmos.

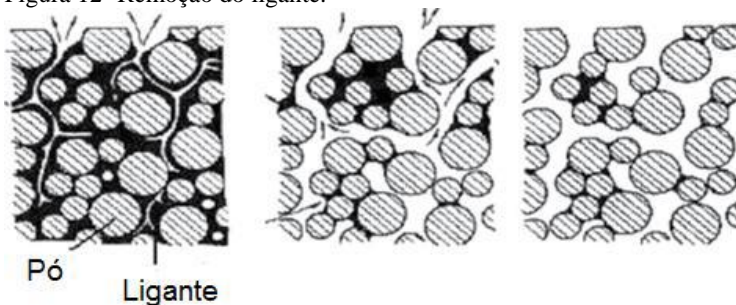
A extração química, quando adotada, é usada como a primeira etapa de extração, aplicando na superfície do componente um reagente químico resultando em uma estrutura de poros abertos que serve de caminho para as posteriores fases de extração. Nessa fase, o moldado é imerso em um solvente que extrai pelo menos um componente do sistema ligante (geralmente os de baixo peso molecular, como as ceras e a parafina). Utilizando-se de tais técnicas, o sistema ligante não é totalmente removido, ou seja, ainda existe um suporte (polímeros de sustentação, geralmente os polímeros de cadeia molecular grande) para manutenção da forma e relativa resistência mecânica antes das demais fases de extração.

Após a extração química, segue-se a etapa térmica onde o restante do sistema ligante será removido e apenas permanecerá o material metálico. Este processo térmico remove o ligante tanto por degradação quanto por evaporação ou ainda por capilaridade, fundindo o ligante e permitindo que este escoe para fora da peça. Nessa etapa é que se nota a necessidade dos caminhos abertos pela extração química, dando passagem para os vapores gerados pela degradação térmica dos polímeros de cadeia molecular grande.

Um processo de extração de ligantes ideal é aquele em que os ligantes são removidos gradativamente sendo que uma etapa dá passagem à posterior, evitando a perda de resistência do moldado e mantendo sua forma até que o processo de sinterização comece a atuar,

conforme indicado pela Figura 12. A completa remoção dos ligantes é vital para a qualidade do produto final.

Figura 12- Remoção do ligante.



Fonte: Adaptado de (GERMAN, 1990).

Resíduos de carbono deixados pela pirólise de algum componente ligante podem ser desastrosos às propriedades mecânicas, magnéticas ou à resistência à corrosão, especialmente em aços inoxidáveis, metais reativos ou ligas magnéticas. Frequentemente são utilizadas atmosferas gasosas reativas durante o processo de extração, com uso de gás hidrogênio ou até ácidos, visando à quebra das cadeias poliméricas que facilita sua extração e minimiza os resíduos da degradação dos polímeros.

2.3.4. Sinterização

Da mesma forma que o processo convencional, as peças obtidas pelo processo de MPI são sinterizadas conforme exposto no item 3.2.5.

3. PRINCIPAIS LIMITAÇÕES DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÍMÃS À BASE DE NdFeB

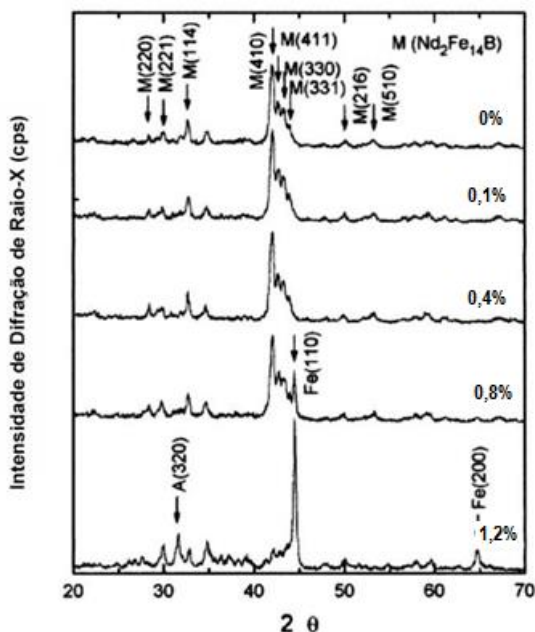
3.1. EVITAR OXIDAÇÃO DURANTE O PROCESSAMENTO

A fabricação de ímãs à base de ETRs encontra desafios ligados, principalmente, à alta reatividade das matérias-primas (elementos terras-raras). Durante o processamento, ocorre a exposição das ligas metálicas ao oxigênio (O), podendo induzir a decomposição da liga base. Esses materiais são extremamente reativos, sendo inclusive pirofóricos. A contaminação pelo oxigênio provocará a degradação das propriedades magnéticas do ímã final. Devido a este fato, durante todo o processo de preparação dos ímãs, deve-se evitar a exposição ao oxigênio.

3.2. EVITAR CONTAMINAÇÃO COM CARBONO

Visto que o carbono é um resíduo do sistema ligante no processo de Moldagem de Pós por Injeção, este se torna um fator complicador no processamento de ímãs. Pan *et al.*, 1998, motivados por desenvolvimentos de recobrimento orgânico em pós de Nd-Fe-B, os quais podem deixar resíduos de C na microestrutura, estudaram a influência deste elemento em uma liga Nd-Fe-B. Foram testadas diferentes adições de C, porém a composição da liga Nd-Fe-B não foi alterada. Investigações utilizando difração de raios X mostraram a interação do C com o Nd, formando carbetos complexos e levando à degradação da fase em concentrações acima de 0,4% em massa, liberando ferro livre, conforme pode ser visualizado na Figura 13, fato que deteriora a coercividade por ser uma fase magneticamente mole.

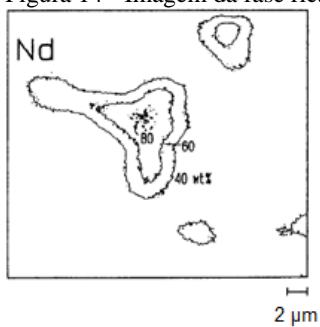
Figura 13- Análise de difratometria de raios X realizada para material à base de Nd-Fe-B, com diferentes percentuais de carbono: 0%, 0,1%, 0,4%, 0,8% e 1,2%.



Fonte: (PAN, 1998).

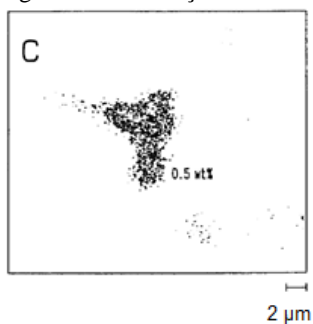
Minowa *et al.*, 1991, estudaram a influência dos elementos carbono e oxigênio na microestrutura e propriedades magnéticas de amostras de Nd-Fe-B, adicionando quantidades controladas desses elementos. Utilizando Espectroscopia de raios X por Comprimento de Onda Dispersivo (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer – WDS) Minowa observou que os elementos carbono e oxigênio se concentram na fase rica em neodímio, conforme mostra a imagem da Figura 14, com a identificação da fase rica e as Figura 15 e 16, mostrando via WDS que os elementos carbono e oxigênio se encontram na mesma região indicada anteriormente.

Figura 14 - Imagem da fase rica em neodímio.



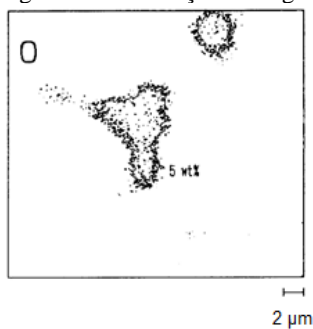
Fonte: (MINOWA, 1991).

Figura 15 - Presença de Carbono na fase rica em neodímio.



Fonte: (MINOWA, 1991).

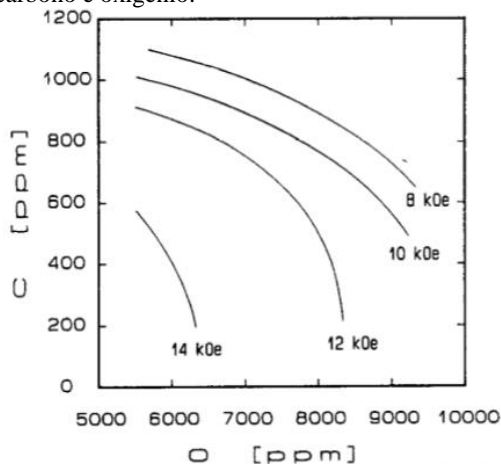
Figura 16 - Presença de Oxigênio na fase rica em neodímio.



Fonte: (MINOWA, 1991).

Os resultados de Minowa mostram que os valores de propriedades magnéticas são alterados com as quantidades de carbono e oxigênio, conforme mostra a Figura 17. Os valores de coercividade diminuem quando adicionados os elementos carbono e oxigênio na composição química, porém os valores de coercividade são mais afetados com a adição do carbono em comparação com o oxigênio.

Figura 17 - Variação dos valores de Coercividade com adição dos elementos carbono e oxigênio.



Fonte: (MINOWA, 1991).

4. APLICAÇÃO DA MPI PARA OBTENÇÃO DE ÍMÃS À BASE DE ETRs –ESTADO ATUAL DAS PESQUISAS

Existem algumas menções na literatura sobre o processo de MPI aplicado a ímãs contendo ETRs, principalmente à base de Nd-Fe-B.

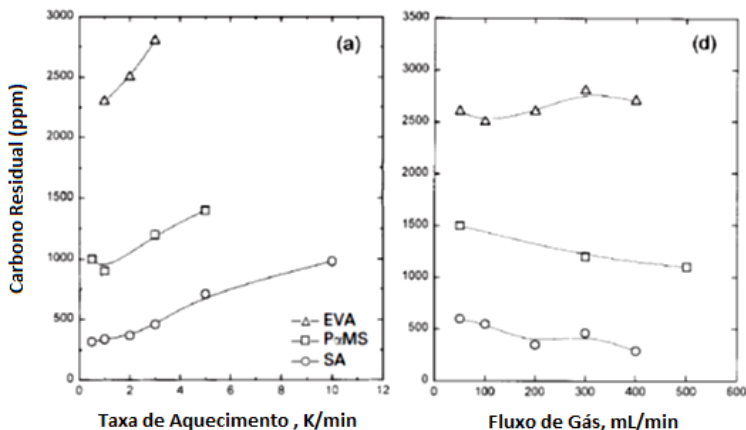
Yamashita *et al.*, 1995; 1997, publicaram trabalhos onde sistemas ligantes à base de água foram utilizados para contornar o problema dos resíduos de carbono. Esses tipos de ligantes conseguem ser quase completamente removidos na extração térmica via evaporação, evitando a queima incompleta das cadeias longas de polímeros convencionalmente aplicados, como polietileno e polipropileno.

Apesar de contornar o problema do C, a necessidade de um sistema ligante muito específico torna os processos de mistura e injeção muito complexos e difíceis de serem adaptados para uma linha tradicional de processamento de MPI. Ademais, as propriedades magnéticas dos ímãs fabricados por essa técnica eram inferiores às dos ímãs convencionais e com maior custo de fabricação, fatores que justificam a não adoção desse processo industrialmente. Também não há relatos quanto à estabilidade dimensional e retenção de forma.

Lee *et al.*, 1999, estudaram o uso de vários polímeros que poderiam ser utilizados como ligantes na MPI aplicada à ímãs de Nd-Fe-B. Foi realizada a mistura e a extração destes polímeros, e o carbono residual foi avaliado. A liga estudada foi de composição 14,7Nd–64,2Fe–12,9Co–6,9B–0,8Al–0,6Zr.

No trabalho, encontraram-se diversas relações do tipo de polímero e variáveis de processo, tendo como resultado o carbono residual nas amostras. A Figura 18 mostra dois parâmetros da extração térmica sendo variados, a taxa de aquecimento e o fluxo de gás hidrogênio, em combinação com três diferentes polímeros sendo usados como ligante.

Figura 18 - Relação do teor residual de carbono com ligantes EVA, PaMS, SA e parâmetros de processo, como taxa de aquecimento e fluxo de hidrogênio.

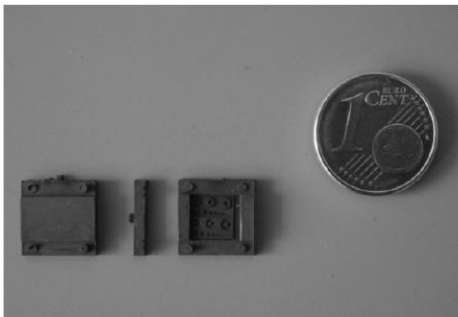


Fonte: (LEE, 1999).

Neste trabalho, porém, não foram estudadas as propriedades magnéticas alcançadas, tratando-se apenas de um estudo focado em mistura de ligantes e extração dos mesmos, e não propriamente de fabricação de ímãs. Também não foi estudado o comportamento relacionado à retenção de forma e distorção após a extração. Não foi mencionada aplicação de campo durante o processo, subentendendo-se que os materiais fabricados são isotrópicos.

Em 2005, o IFAM (Fraunhofer Institute situado em Bremen/Alemanha) começou a estudar a MPI de Nd-Fe-B (Imgrund *et al.*, 2005). Neste trabalho, foi realizada uma primeira abordagem de injeção deste tipo de material, valendo-se da experiência do IFAM com MPI. Foi testada a micro-MPI de uma liga padrão Nd-Fe-B, com dois sistemas ligantes distintos (convencional para aços e uma variação para extração de ligantes puramente térmica). Na Figura 19, está apresentado um exemplo do tamanho das amostras injetadas neste trabalho.

Figura 19 - Imagem exemplificando as peças produzidas via Micro-MPI de Nd-Fe-B.



Fonte: (IMGRUND, 2005).

Neste trabalho não foi estudada a aplicação de campo magnético na injeção, gerando ao final, ímãs isotrópicos. Os resultados apresentaram grande variação de teores de carbono e oxigênio no ímã final, dependendo da variação dos processos de extração e do sistema ligante utilizado. Contudo, mesmo nas amostras com baixo teor de C, a coercividade dos ímãs se manteve em valores muito baixos, havendo formação de ferro livre, de acordo com os difratogramas de raios x realizados. Não foi possível estabelecer se a baixa coercividade atingida foi fruto da presença de carbono ou da própria natureza dos processos (moagem, sinterização).

Em um novo trabalho sobre MPI utilizando Nd-Fe-B, o IFAM (Hartwig *et al.*, 2006) realizou novos testes usando um sistema ligante diferenciado (EVA+ceras). Pela primeira vez, fez-se uso de aplicação de campo magnético durante a injeção, visando a fabricação de ímãs anisotrópicos. Conseguiu-se, desta vez, valores de produto energia máximo ($BH_{máx}$) na ordem de 70 kJ/m^3 , porém muito aquém do nível dos ímãs sinterizados tradicionais ($BH_{máx}$ de 300 kJ/m^3). Um bom resultado foi a obtenção de grau de alinhamento superior a 90% nos ímãs anisotrópicos, mostrando que é possível conseguir rotação das partículas no meio viscoso do ligante.

Contudo, foram reportados problemas como retração não homogênea dos ímãs anisotrópicos, necessitando de um estudo do processo de retração, buscando uma peça “*net-shape*”; Foi levantada a necessidade de um estudo sobre a composição química dos ímãs e a relação com o carbono, buscando aliar um processo que reduza os resíduos do ligante com uma composição química adequada.

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O desenvolvimento do trabalho foi dividido em duas etapas:

- a) Obtenção de amostras pelo processo de moldagem de pós por injeção.
- b) Análise da influência do carbono nas propriedades magnéticas.

5.1. OBTENÇÃO DE AMOSTRAS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

5.1.1. Preparação do pó

Para a elaboração do trabalho foi utilizado um lingote comercial de Nd-Fe-B com a composição química $\text{Nd}_{17}\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{Co}_8\text{Fe}_{61}$, conforme ilustrado na Figura 20. Não foi necessário tratamento térmico para eliminação de ferro livre, pois com esta composição, com este percentual de neodímio, não há formação de ferro livre.

A escolha dessa composição química, com maior quantidade de neodímio, ocorreu devido à reação do carbono com a fase rica em neodímio, conforme descrito por MINOWA, 1991 e PAN, 1998. Deste modo, se ocorresse alguma reação do carbono com a fase rica em neodímio haveria uma quantidade remanescente deste elemento para formar a fase rica, gerando ainda valores de propriedades magnéticas satisfatórias nas amostras sinterizadas.

Figura 20- Imagem do lingote comercial utilizado, com composição $\text{Nd}_{17}\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{Co}_8\text{Fe}_{61}$.



Fonte: Produzido pelo autor.

Para a cominuição do lingote na forma de pó, foram utilizados dois processos: Decrepitação por Hidrogênio e Moagem de Alta Energia, descritos abaixo.

5.1.1.1. Decrepitação por Hidrogênio

O lingote, após quebra em pequenos pedaços através da ação mecânica, foi colocado em um vaso de moagem, conforme imagem da Figura 21, que foi por sua vez colocado sobre uma placa de aquecimento. A decrepitação por hidrogênio foi realizada no vaso de moagem para que não haja necessidade de troca de recipientes entre os processos de decrepitação e moagem, minimizando exposição da liga ao oxigênio. O vaso de moagem foi projetado para possibilitar a injeção de hidrogênio na parte superior através de uma válvula de esfera. A temperatura do processo de decrepitação de hidrogênio foi controlada por meio de um termopar em contato com a chapa de aquecimento. A temperatura do processo foi mantida entre 160 °C e 180 °C e a pressão foi de aproximadamente 1 bar, adicionando gás hidrogênio ao sistema, quando necessário.

Figura 21- Imagem do vaso de moagem utilizado nos processos de decrepitação por hidrogênio e moagem.



Fonte: Produzido pelo autor.

5.1.1.2. Moagem de Alta Energia

Utilizando o mesmo vaso de moagem do processo de decrepitação por hidrogênio, foram adicionadas as esferas de moagem e o solvente (hexano), a fim de evitar a oxidação. Esse procedimento foi realizado dentro de uma Câmara Anaeróbica.

A moagem de alta energia foi realizada em um moinho Retsch® PM100, ilustrado na Figura 22, e de acordo com os melhores resultados de Perigo *et. al.*, a relação entre a massa de esferas e de pós foi de 10:1, com rotação de 230 rpm e 3 h de moagem.

Figura 22- Moinho planetário de alta energia.




Fonte: <www.retsch.com>. Acesso em 02/05/2011.

O tamanho e o formato das partículas foram analisados via microscopia eletrônica de varredura, utilizando, para analisar o tamanho das partículas, o Software ImageJ®.

5.1.1.3. Preparação da mistura injetável

A mistura injetável foi preparada com o pó previamente moído. O sistema ligante (representando 8% da massa total) foi composto por Parafina (4,4%), Polietileno de Alta Densidade (2,4%) e Etil Vinil Acetato (1,2%), conforme a Tabela 3. Esse sistema ligante é usual para empresas que fabricam peças pelo processo de moldagem de pós por injeção, sendo utilizado também em ligas que possuem reatividade com o elemento carbono, como os aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 3 - Composição da mistura entre pós e polímeros.

Componente	% mássico total
Pó de Nd-Fe-B	92%
Sistema Ligante	8%  4,4 % Parafina 1,2 % Etil Vinil Acetato 2,4 % Polietileno

Fonte: Produzida pelo autor.

Para a mistura do sistema ligante com o pó moído, a Parafina e o Etil Vinil Acetato foram previamente dissolvidos em uma pequena quantidade de hexano e misturados com o pó moído.

Para garantir um bom revestimento do pó metálico, a pré-mistura (pó + Parafina + Etil Vinil Acetato + esferas de moagem) foi agitada durante 30 minutos no moinho planetário com uma rotação de 230 rpm.

Após o processo de pré-mistura, o solvente hexano e as esferas foram retirados para que se conseguisse uma mistura de pó e ligantes seca. O processo de remoção do solvente foi realizado acoplando uma bomba de vácuo no vaso de moagem até que fosse percebido que o material remanescente no vaso estivesse seco.

O vaso de moagem contendo a pré-mistura foi aberto dentro da câmara anaeróbica e a mistura foi colocada em sacos de Polietileno de alta densidade, componente que faz parte do sistema ligante.

Os sacos de Polietileno de alta densidade foram previamente pesados para compor a mistura injetável. O objetivo de colocar a pré-

mistura (pó moído, Parafina e Etil Vinil Acetato) em sacos de Polietileno é que, desta forma, todos os componentes da mistura injetável estão armazenados de forma a evitar a oxidação até a próxima etapa, que é a mistura dos pós e polímeros em um misturador.

A mistura entre os pós e polímeros, para formar a mistura injetável, foi realizada em um misturador tipo Z, conforme a Figura 23, em uma temperatura de 150°C por um período de 30 min.

Figura 23- Misturador, do tipo Z, utilizado.



Fonte: Produzido pelo autor.

Para evitar exposição do pó metálico com o oxigênio, o misturador foi envolvido em um saco polimérico e injetado gás nitrogênio dentro deste.

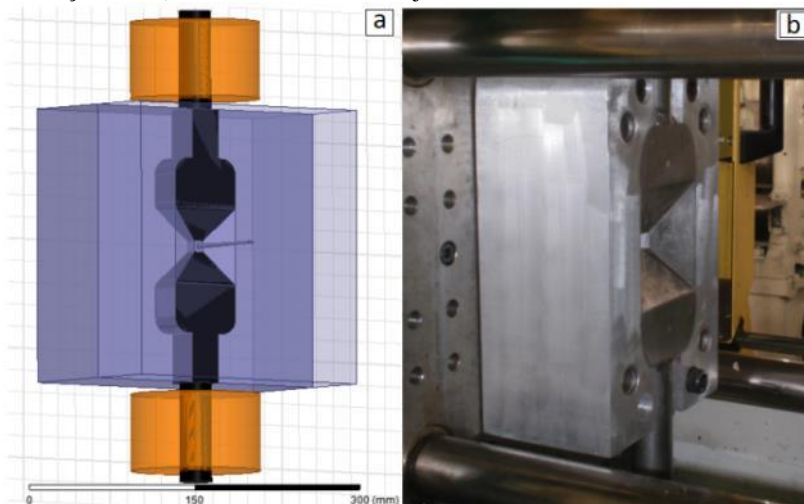
A máquina injetora precisa ser alimentada com grânulos, comumente chamados de “*pellets*”, desta forma a mistura injetável foi fragmentada num moinho de facas da marca Seibt modelo MGHS com velocidade constante de 1235 rpm.

5.1.2. Molde de Injeção

Para a fabricação de ímãs anisotrópicos, faz-se necessária a presença de um campo magnético no momento da injeção. Para tal, foi projetado um molde de injeção, com o auxílio do software Maxwell 14®. A geometria adotada para o corpo de prova foi um cubo de 10 mm de aresta, sendo que o campo magnético aplicado foi em um único sentido.

Com intuito de concentrar o fluxo magnético na cavidade do molde, o mesmo foi fabricado em dois materiais distintos, conforme Figura 24, aço SAE 1020 (ferromagnético) e alumínio (paramagnético).

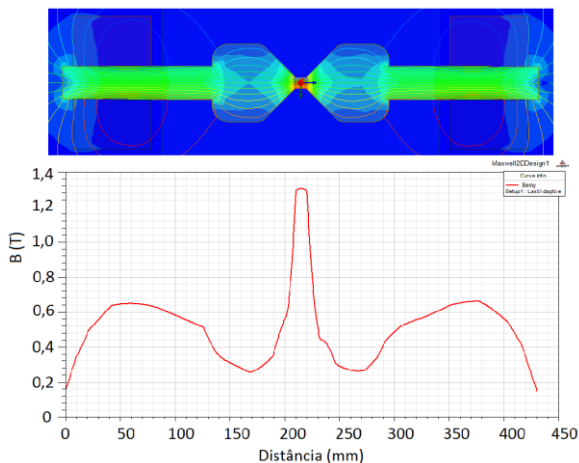
Figura 24- Matriz de injeção em a) o projeto realizado no software de simulação, em b) a matriz instalada na injetora.



Fonte: Produzido pelo autor.

Para a obtenção do campo magnético na cavidade, foram fabricadas bobinas e concentradores de fluxo (em aço SAE 1020). As características da bobina (número de espiras, corrente, diâmetro do fio) e dos concentradores de fluxo (tamanho e geometria) foram também simulados e projetados com o auxílio do software Maxwell 14®. A Figura 25 mostra a configuração final da cavidade do molde e os valores obtidos de indução magnética na cavidade na simulação computacional.

Figura 25- Simulação da indução magnética na cavidade. Imagem do software Maxwell.



Fonte: Produzido pelo autor.

A configuração final obtida foi de duas bobinas, instaladas na parte superior e inferior do molde, contendo 2880 espiras cada, com um concentrador de 30 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento, aplicando uma corrente de 3 A (para um fio de 1 mm^2) onde foi possível obter um campo, na simulação, de 1,27 T na cavidade do molde.

A simulação e a fabricação do molde de injeção ocorreram em cooperação com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com o Laboratório de Transformação Mecânica.

5.1.2.1. Injeção da mistura de Nd-Fe-B

A moldagem foi realizada em uma máquina injetora Arburg Allrounder 220S, conforme a Figura 26. Este equipamento tem uma força de fechamento de 350 kN e um volume de injeção de 36 cm^3 . A máquina foi modificada para trabalhar com o processo de Moldagem de pós por injeção – MPI. As partes que possuem contato com a mistura injetável, como a superfície interna do cilindro de aquecimento, o fuso e o bico contêm materiais com tratamentos superficiais especiais para suportar o desgaste causado pelo atrito com a massa injetável. Os parâmetros utilizados para injeção das amostras estão dispostos na

Tabela 4, bem como o perfil de injeção realizado durante o processo, na Figura 27.

Figura 26- Injetora ARBURG 220S, com força de fechamento de 350 kN.



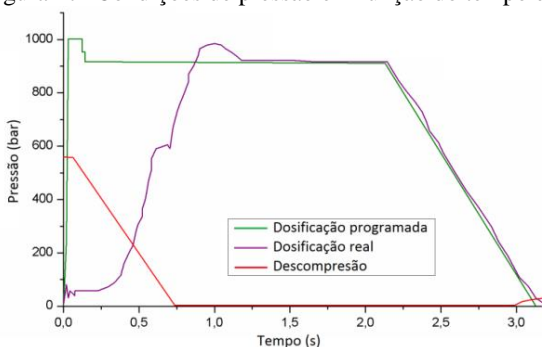
Fonte: <www.arburg.com>. Acesso em 02/05/2011.

Tabela 4 - Parâmetros do processo de moldagem por injeção.

Parâmetro	Valor
Temperatura do bico	190°C
Temperatura do molde	30°C
Máxima pressão de injeção	100 MPa
Média da velocidade de injeção	27cm ³ /s
Volume de injeção	4.5 cm ³
Tempo de injeção	0,4 s
Força de fechamento	95 MPa
Tempo de resfriamento	60 s

Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 27- Condições de pressão em função do tempo durante injeção.



Fonte: Produzido pelo autor.

Durante a injeção, gás argônio foi introduzido no canal de alimentação para proteger a mistura injetável da oxidação.

5.1.3. Extração de ligantes e Sinterização

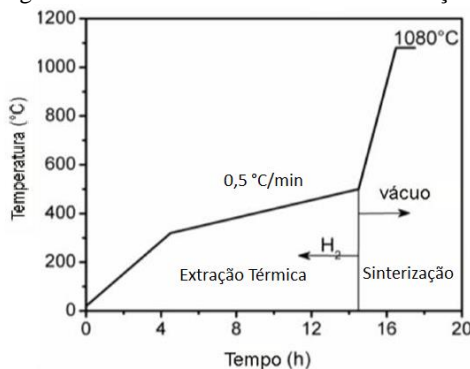
A extração de ligantes ocorreu em duas etapas. A primeira etapa foi realizada através de uma extração química. As amostras foram imersas em hexano em um aparato apropriado para este processo. A temperatura foi controlada entre 45 °C e 50 °C e o tempo de extração foi de 40 h. O tempo de extração química foi estipulado em função da perda de massa dos polímeros de baixo peso molecular (Parafina e Etil Vinil Acetato) até o momento em que aconteça a perda de pelo menos 95% dos mesmos.

Deste modo, foi avaliada a perda de massa durante o processo de extração química, retirando uma amostra em intervalos de 5 h para analisar a eficiência da extração.

A segunda etapa de extração foi realizada termicamente. O ciclo térmico foi desenvolvido através de análise termogravimétrica em um equipamento de análise térmica simultânea.

A sinterização foi realizada no mesmo ciclo de extração térmica, com o intuito de evitar oxidação. O ciclo de extração térmica e sinterização está ilustrado na Figura 28.

Figura 28 - Ciclo térmico utilizado na extração de ligantes e sinterização.



Fonte: Produzido pelo autor.

Durante o ciclo de extração térmica foi utilizado gás hidrogênio como agente redutor do carbono. Tomou-se cuidado em não expor o pó de NdFeB ao hidrogênio em temperaturas acima de 700°C para evitar a formação de hidreto de neodímio (NdH_3). O ciclo de sinterização foi realizado com uma pressão de 10^{-7} mbar.

O conjunto forno, bombas de vácuo e sistema de injeção de gases está disposto na Figura 29.

Figura 29 - Forno, sistema de bombas de vácuo e injeção de gases utilizados para extração dos ligantes e sinterização.



Fonte: Produzido pelo autor.

5.1.4. Caracterização das amostras

Após a sinterização, as amostras foram magnetizadas utilizando um Magnetizador de pulso modelo CP2000, com capacidade de aplicar um campo de 4 T na ordem de milissegundos.

A caracterização magnética foi realizada em um Histeresígrafo para materiais magnéticos duros, ilustrado na Figura 30, onde as amostras foram caracterizadas na direção fácil e difícil de magnetização de forma a verificar o grau de alinhamento obtido.

Figura 30 - Histeresígrafo BROCKHAUS para medição de propriedades magnéticas.



Fonte: Produzido pelo autor.

O grau de alinhamento foi avaliado conforme a equação de Fernergel *et al.*, onde o ângulo de desalinhamento é dado por:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{2Br_{\perp}}{Br} \right)$$

Onde Br é o valor da remanência na direção de alinhamento das partículas (direção fácil) e Br_{\perp} o valor de remanência no sentido perpendicular ao alinhamento (direção difícil). O grau de alinhamento é dado pela equação:

$$f_{\varphi} = 100\% \cdot \cos \varphi .$$

Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada durante as etapas de processamento de forma a caracterizar as modificações das amostras impostas pelo processamento.

O resíduo de carbono foi mensurado em um equipamento LECO modelo IR412, através da queima da amostra e análise dos gases em peneira molecular.

5.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CARBONO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Durante a extração de ligantes e sinterização, existe a possibilidade de exposição da liga a resíduos de carbono provenientes da decomposição dos ligantes. A quantidade de resíduo pode variar nas peças finais dependendo dos parâmetros de processo utilizados como ciclo de extração (tempo e temperatura) e gás utilizado no processo. (Lee *et al.*, 1990)

De forma a simular a quantidade de carbono residual através de diferentes condições de processamento, foi analisada a influência do carbono nos valores de propriedades magnéticas das ligas de Nd-Fe-B adicionando, propositalmente, o elemento carbono na composição química, na forma de grafite em pó.

5.2.1. Liga e percentuais de Carbono adicionados

A liga utilizada foi o mesmo lingote comercial de Nd-Fe-B com a composição química $\text{Nd}_{17}\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{Co}_8\text{Fe}_{61}$. A obtenção do pó foi realizada através dos processos de decrepitação por hidrogênio e moagem, com o mesmo procedimento utilizado para as amostras obtidas pelo processo de moldagem de pós por injeção e descritos nas seções 6.1.1.1 e 6.1.1.2. Carbono na forma de grafite foi adicionado propositalmente nas proporções de 0,25 e 0,50% em massa. A adição de grafite em pó foi realizada após a moagem do pó. O pó foi então compactado uniaxialmente em uma matriz metálica. As amostras compactadas foram então sinterizadas utilizando o mesmo ciclo das amostras produzidas via MPI e ilustrado na Figura 28.

5.2.2. Caracterização das amostras

A caracterização magnética e a avaliação do carbono foram realizadas utilizando os equipamentos descritos na seção 5.1.4.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. OBTENÇÃO DE AMOSTRAS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

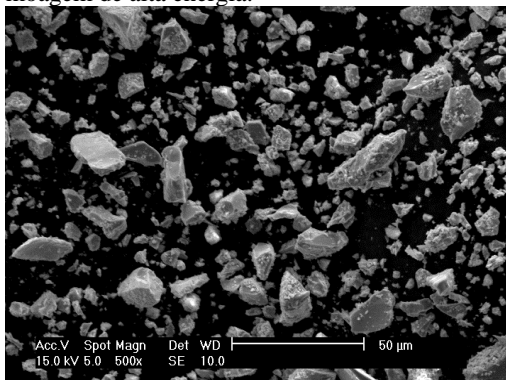
6.1.1. Caracterização do pó

O pó obtido após os processos de decrepitação por hidrogênio e moagem de alta energia foi analisado através de microscopia eletrônica de varredura, conforme imagem da Figura 31. A característica é de partículas com geometria irregular, típico de pós obtidos por moagem, com tamanho de partícula médio de $4,8\ \mu\text{m}$, mensurado através de análise de imagens. Como pode ser observado na imagem do microscópio eletrônico de varredura, existe uma dispersão no tamanho de partícula, com partículas maiores (de até $20\ \mu\text{m}$) e partículas menores, com dimensões de 1 a $2\ \mu\text{m}$.

As partículas de dimensão maior podem dificultar o alinhamento durante o processo de injeção, haja vista que existe atrito com as demais partículas durante a rotação e sua dimensão dificulta a rotação quando aplicado o campo magnético. Já as partículas pequenas, devido à elevada área superficial, são muito reativas ao oxigênio, sendo facilmente oxidadas, degradando os valores de propriedades magnéticas.

A morfologia irregular não é recomendada para o processo de moldagem de pós por injeção. As partículas irregulares diminuem a fluidez da mistura injetável e dificultam o processo de injeção, necessitando a utilização de uma quantidade maior de polímero no preparo da mistura injetável. A geometria irregular das partículas também pode dificultar a extração de ligantes via química e térmica, podendo gerar bolhas e trincas nas peças no momento da extração.

Figura 31 - Micrografia do pó após processo de decriptação por hidrogênio e moagem de alta energia.



Fonte: Produzido pelo autor.

6.1.2. Preparação e caracterização da mistura injetável

A fim de evitar a oxidação, o pó moído juntamente com os demais componentes para a preparação da mistura injetável, foram acondicionados em sacos poliméricos de HDPE, previamente pesados para compor a relação pó/polímero desejada. O objetivo dessa etapa é de minimizar o contato do pó com o oxigênio e possibilitar o manuseio da mistura até o misturador do tipo Z blade.

Durante a mistura a quente, para a preparação da mistura injetável, foi observada a variação do torque do misturador em função do tempo, conforme ilustração da Figura 32. A variação do torque do misturador é um indicativo da homogeneidade da mistura. Caso ocorra uma variação excessiva do torque durante o processo de mistura, é um indicativo que foi adicionado uma quantidade de pó metálico excessiva, podendo ocorrer a formação de aglomerados ou a não formação de uma película polimérica envolvendo as partículas.

Após o resfriamento, a mistura injetável foi triturada em um moinho de facas, tendo na sua forma final grânulos milimétricos, conforme imagem da Figura 33, capazes de serem alimentados em uma máquina injetora.

Figura 32 - Gráfico de torque típico de misturas de pós metálicos e polímeros em misturadores Z-blade.



Fonte: (GERMAN, 1990)

Figura 33 - Forma final dos grânulos, após mistura ser resfriada e triturada.



Fonte: Produzido pelo autor.

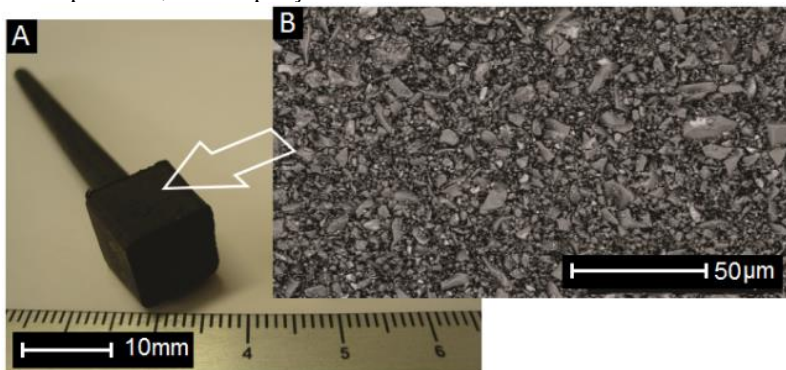
6.1.3. Moldagem por Injeção

A Figura 34A mostra a imagem da amostra após a injeção, e conforme pode ser verificado na imagem realizada através de microscopia eletrônica, Figura 34B, há uma boa homogeneidade entre pós e polímeros, sem a presença de aglomerados.

A densidade da amostra, após a injeção, foi de $4,7 \text{ g/cm}^3$. A densidade da amostra injetada é um parâmetro utilizado para verificar a quantidade de polímero e pó adicionado à mistura, bem como verificar defeitos na peça injetada como bolhas e falta de preenchimento.

Em um processo produtivo, a densidade da mistura injetável e da peça injetada também é um parâmetro utilizado para o controle dimensional, pois a quantidade de polímero adicionada na mistura está diretamente relacionada à retração da peça após a sinterização.

Figura 34 - (A) Imagem da amostra injetada com o canal de injeção e (B) imagem da superfície da amostra via MEV, imagem formada a partir de elétrons retroespalhados, com ampliação de 500X.

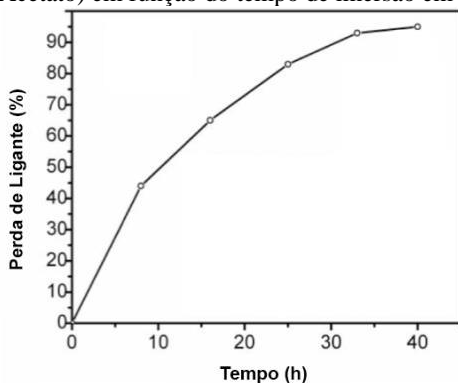


Fonte: Produzido pelo autor.

6.1.4. Extração de Ligantes e Sinterização

A extração química, realizada em hexano, mostrou uma perda de massa conforme a Figura 35. A extração química é responsável pela extração da Parafina e do Etil Vinil Acetato. O gráfico mostra uma perda de 95% destes polímeros após 40 h de extração.

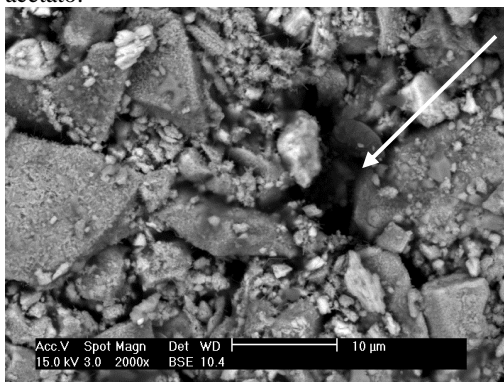
Figura 35 - Gráfico de remoção percentual dos polímeros (Parafina e Etil Vinil Acetato) em função do tempo de imersão em hexano.



Fonte: Produzido pelo autor.

Após a extração química, há a ocorrência de porosidade na superfície da peça, conforme imagem de microscopia eletrônica da Figura 36. Segundo German, 1990, esta porosidade é fundamental para a eficiência da próxima etapa, a extração térmica, pois a remoção da parafina e do EVA durante a extração química formam canais no interior da peça que serão caminhos para a remoção do próximo polímero, via degradação térmica.

Figura 36 - Poro residual proveniente da extração da parafina e do etil vinil acetato.



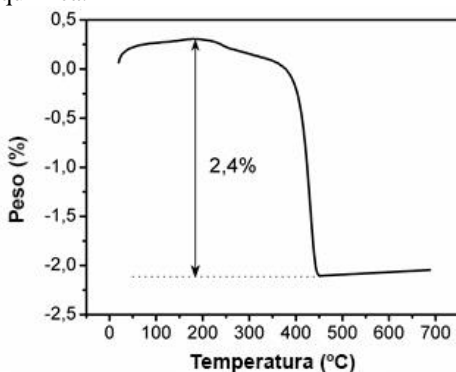
Fonte: Produzido pelo autor.

A geração de vapores durante o processo de extração térmica e a variação de volume devido aos gases formariam bolhas e trincas neste

processo. A porosidade gerada no processo de extração química gera caminhos preferenciais para a saída destes gases.

O ciclo de extração térmica foi projetado utilizando a técnica de termogravimetria, conforme gráfico da Figura 37, em uma amostra que havia passado pela etapa de extração química. Neste ensaio, foi observada uma perda de massa de 2,4 % em uma faixa de temperatura de 350 a 450°C, correspondente à remoção do polímero de alto peso molecular (Polietileno de Alta Densidade).

Figura 37 - Ensaio de termogravimetria de uma amostra após a extração química.



Fonte: Produzido pelo autor.

A sinterização foi realizada no mesmo ciclo de extração térmica, a temperatura e o tempo de sinterização foram empregados de acordo com experimentos preliminares na sinterização de ímãs utilizando o processo de metalurgia do pó convencional.

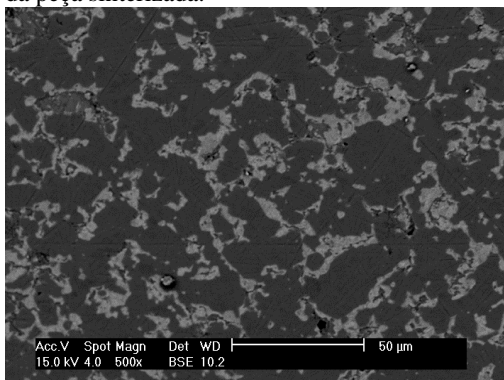
Na Figura 38 encontra-se a imagem da peça após o processo de sinterização e na Figura 39 é possível observar a microestrutura da liga $\text{Nd}_{17}\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{Co}_8\text{Fe}_{61}$ após a sinterização, através de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 38 - Imagem da peça após o processo de sinterização.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 39 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da microestrutura da peça sinterizada.



Acc.V	Spot	Magn	Det	WD
15.0 kV	4.0	500x	BSE	10.2

Fonte: Produzido pelo autor.

É possível observar duas fases distintas na microestrutura da peça sinterizada. A fase escura representa a fase ferromagnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e a fase clara representa a fase paramagnética, ou fase rica em Nd, também chamada de fase Phi.

É possível observar uma grande quantidade de fase rica, como esperado, devido à composição química com maior quantidade de Nd. A formação da fase rica envolvendo os grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ acontece durante a sinterização, quando ocorre a formação de fase líquida em uma temperatura ao redor de 950°C e é fundamental para o processamento dos ímãs de NdFeB, aumentando a sua densidade e

provendo os elevados valores de propriedades magnéticas. No entanto, devido à fase rica em Nd ser paramagnética, um grande percentual dessa fase gera uma redução nos valores de propriedades magnéticas. A quantidade de fase rica em Nd deve ser suficiente para isolar os grãos da fase ferromagnética, mas não deve ser exagerada para reduzir os valores de propriedades magnéticas.

A presença da fase rica em Nd em torno dos grãos da fase ferromagnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é importante, pois esse isolamento permite uma diminuição na interação entre os domínios magnéticos de cada grão. Logo, há uma maior dificuldade na nucleação de domínios magnéticos contrários ou reversos ao sentido de magnetização, aumentando-se a coercividade (CULLITY, 1972). No entanto, por ser uma fase paramagnética, uma grande quantidade de fase rica diminui os valores de remanência e consequentemente o produto energia máximo do ímã.

6.1.5. Caracterização de Propriedades Magnéticas, Densidade e Carbono Residual

A densidade das amostras após sinterização foi de $7,3 \text{ g/cm}^3$, medido pelo método de Arquimedes. Comparando com a densidade cristalográfica do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a densidade relativa está na ordem de 93,5%, indicando alguma porosidade ou defeito proveniente do processo de injeção, conforme mostra a imagem da Figura 40, com defeitos encontrados após corte de uma amostra injetada.

Figura 40 - Defeito de Injeção. Aumento de 5X. Imagem realizada em estereoscópio.



Fonte: Produzido pelo autor.

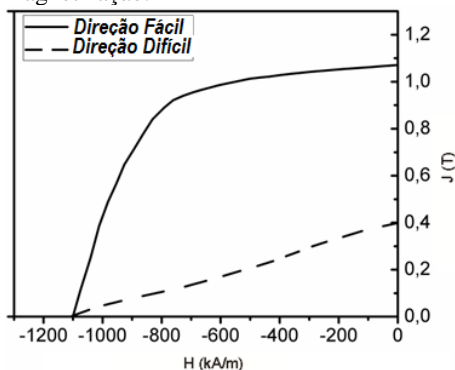
O percentual de carbono, residual do processo de extração térmica, foi de 0,10 %, indicando que o processo de extração foi eficaz. Segundo resultados de Minowa, 1991, os valores de coercividade são afetados pela quantidade de carbono residual, mas também dependem da composição química da liga, indicando que uma liga com maior quantidade de fase rica em neodímio não teria seus valores de coercividade afetados com maiores quantidades de carbono. No trabalho de Minowa, foi utilizada uma liga com $\text{NdDy}_{16}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_8$ com uma quantidade inicial de 0,1 %C enquanto que no presente trabalho a liga apresenta composição $\text{Nd}_{17}\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{Co}_8\text{Fe}_{61}$, com maior quantidade de fase rica em neodímio.

As propriedades magnéticas foram medidas na direção de fácil magnetização, direção de alinhamento das partículas durante o processo de injeção, e na direção de difícil magnetização, perpendicular ao alinhamento das partículas durante a injeção. As curvas de desmagnetização são apresentadas na Figura 41, o valor da remanência na direção fácil foi de 1.07 T e na direção de difícil magnetização de 0,40 T. Considerando a equação de Fernergel et al. para o cálculo do grau de textura, os resultados apontam para um grau de alinhamento de 65%.

O grau de alinhamento, neste caso, é consequência de dois aspectos, o primeiro pela incapacidade de rotação das partículas no momento da injeção quando aplicado um campo magnético externo, o

que pode ocorrer pelo valor de campo insuficiente no momento da injeção, e em segundo, pela presença de partículas com tamanho de grão grosseiro, como mostrado na Figura 31, podendo, neste caso, apresentar partículas policristalinas, que diminuem a densidade de fluxo magnético no sentido de fácil magnetização.

Figura 41 - Curvas de desmagnetização analisadas na direção de fácil e difícil magnetização.



Fonte: Produzido pelo autor.

6.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CARBONO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

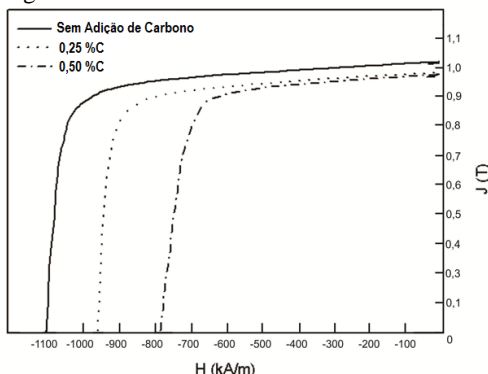
Segundo Pan *et al.*, a interação do C com o Nd formando carbeto complexos leva ao surgimento de ferro livre em teores acima de 0,4 %C. Os resultados da adição de carbono nas amostras com a composição química utilizada neste trabalho mostram que as propriedades magnéticas, no entanto, sofrem influência do carbono com adições de 0,25% conforme pode ser verificado na Figura 42, que mostra as curvas de desmagnetização do material sem adição de carbono, com adição de 0,25 % e 0,50 % de carbono.

A adição de 0,25 % de carbono reflete em uma redução de 20 % na coercividade quando comparada com o valor de coercividade da amostra sem adição de carbono, enquanto que a remanência praticamente não foi alterada. Quando da adição de 0,50 % de carbono foi verificada uma redução de 35 % no valor de coercividade, comparado com o valor de coercividade da amostra sem adição de

carbono e, da mesma forma, o valor de remanência praticamente não foi alterado.

As variações ocorridas nos valores de remanência são menores quando da adição de carbono quando comparado aos valores de coercividade pois, de acordo com Minowa, 1991, o carbono está presente preferencialmente na fase rica, enquanto que a fase ferromagnética, responsável pelos valores de remanência, se mantém inalterada.

Figura 42 - Influência do carbono nas características magnéticas.



Fonte: Produzido pelo autor.

Comparando o resultado da amostra obtida pelo processo MPI (Figura 41) e da amostra obtida pelo processo de compactação e sinterização sem adição de carbono (Figura 42), os valores de coercividade e remanência são semelhantes. Isso indica que o processo de extração de ligantes das amostras obtidas pelo processo MPI, resultando em valores de carbono de 0,10 %, não afeta os valores de propriedades magnéticas para esta composição química.

A adição de carbono também influencia na densidade das amostras, como pode ser verificado na Tabela 5, mostrando que as amostras com adição de carbono tiveram uma menor densificação quando comparado com a amostra sem adição de carbono.

Tabela 5 - Resultados de densidade para amostras com adição de carbono.

Amostra	Densidade (g/cm³)
Amostra sem adição de carbono	7,3
Amostra com adição de 0,25 % C	7,08
Amostra com adição de 0,50 % C	6,96

Fonte: Produzida pelo autor.

A redução nos valores de propriedades magnéticas e densidade das amostras com adição de carbono reforçam os cuidados necessários com a extração correta dos ligantes. Os processos de extração química e térmica devem ser devidamente planejados para que os resíduos de carbono sejam minimizados. Parâmetros como, taxa de aquecimento, atmosfera do forno e dimensão do componente devem ser levados em consideração para reduzir esses resíduos.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a obtenção de ímãs à base de Nd-Fe-B pelo processo de Moldagem de Pós por Injeção é viável tecnicamente, desde que sejam realizados os controles no processo a fim de evitar a exposição da liga ao oxigênio e ao carbono.

Por meio de um ferramental apropriado, foi possível obter amostras anisotrópicas, com valores de remanência na ordem de 1,1 T e coercividade de 1100 kA/m. O grau de alinhamento obtido foi na ordem de 65%, que está relacionado à capacidade de rotação das partículas no momento da injeção e à presença de partículas de granulometria grosseira, possivelmente policristalinas. Otimizações podem ser realizadas no processo de moagem a fim de obter partículas monocristalinas, aumentando o grau de alinhamento.

A liga utilizada neste trabalho possui uma quantidade elevada de neodímio na composição química, fato que aumenta o percentual de fase rica presente na microestrutura final. Valores mais elevados de propriedades magnéticas, principalmente remanência, podem ser alcançados diminuindo a quantidade deste elemento na composição química.

As amostras obtidas pelo processo MPI tiveram valores de carbono na ordem de 0,10% e densidade relativa de 93,5%, indicando que os processos de extração de ligantes e sinterização foram eficientes.

Através da adição de carbono em amostras produzidas pelo processo de compactação e sinterização, foi avaliada a influência desse elemento nos valores de propriedades magnéticas e densidade final das amostras, reafirmando a necessidade de controle nos processos de extração dos ligantes.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o processo de MPI com uma liga de composição química com menor teor de neodímio, para diminuir a quantidade de fase rica e aumentar os valores das propriedades magnéticas.
- Otimizar o processo de moagem a fim de obter pós de granulometria mais refinada.
- Realizar a injeção das amostras variando o valor campo magnético aplicado para alinhamento das partículas, a fim de verificar qual é o campo magnético mínimo para a rotação das partículas.
- Analisar e calcular o fator de retração das amostras, nas direções de fácil e difícil magnetização.
- Realizar a injeção em geometrias diferentes, como anéis com alinhamento radial.

REFERÊNCIAS

Rare Earth Magnets. **AZOM.COM**. 12 jul. 2013. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=637>>. Acesso em: 01 set. 13.

BOSE, A. The Technology and Commercial Status of Powder Injection Molding. **JOM**, v. 47, n. 8, p.26-30, 1995.

BRANAGAN, D. J.; KRAMER, M. J.; MCCALLUM, R. W. Transition metal carbide formation in the Nd₂Fe₁₄B system and potential as alloying additions. **J. Alloys Compd.**, v. 244, n. 1-2, p. 27-39, 1996.

BROWN, D.; MA, BM; ZHONGMIN, C. Developments in the processing and properties of NdFeB-Type permanent magnets. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 248, n. 3, p. 432-440, 2002.

COEY, J. M. D. **Rare-earth iron permanent magnets**. New York: Oxford University Press, 1996. 522 p.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. New Jersey: Wiley-IEEE Press, 2008. 568 p.

Tutorials Section: Electromagnetism. **Electronic-tutorials**. 2011. Disponível em: <www.electronic-tutorials.ws>. Acesso em: 15 jul. 2013.

EPMA, European Powder Metallurgy Association. *Metalurgia*, v.72, n.4, 1995

FARIA, R.N; LIMA, L.F.C.P, **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. 198 p.

LANDGRAF, F. J. G. **Terras raras, um negócio da China?**. Valor Econômico. 2011.

FERNENGEL, W. et al. Examination of the degree of alignment in sintered Nd-Fe-B magnets by measurements of the remanent polarizations. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 157/158, p. 19-20, 1996.

FUNDAÇÃO CERTI. **Relatório de Cooperação e suas Proposições. Estudo para a implementação de uma cadeia produtiva de ímãs de Terras Raras no Brasil**, Florianópolis, 2011. 93 p.

GERMAN, R. M. Powder injection molding. In: **ASM Handbook: Powder Metal Technologies and Applications**. Pennsylvania, 1998. V. 7, p. 355-364.

GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy Science**. 2. ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.

GSCHNEIDNER, K. A. Met. Mat. Proc., v. 1, 1990.

GUPTA, C.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **Int. Mater. Rev.**, v. 37, n. 1, p. 197-248, 1992.

GUTFLEISCH, O. et al. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. **Adv. Mater.**, v. 23, n. 7, p. 821-842, 2011.

HARRIS, I. R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₁₄B, **J. Appl. Phys.**, v. 57, n. 6, p. 2343-2345, 1985.

HARTWIG, T. et al. Feasibility Study on the MIM of anisotropic NdFeB Magnets. In: Euro PM2004, 2004, Vienna. **Proceedings...** Vienna: Powder Metallurgy World Congress & Exhibition.

HARTWIG, T. Rare Earth Magnets Supply Chain in Germany. Workshop CERTI-IFAM. Dezembro, 2010.

IMCOA, 2008 SME Annual Meeting Rare Earths Supply: Alternatives to China. Dudley J Kingsnorth. Industrial Minerals Company of Australia.

IMGRUND, P. et al. Manufacturing of Magnetic Materials via Micro Metal Injection Molding (μ -MIM). 2005.

INTERNATIONAL, P. PIM International. 4 2010.

KIANVASH, A.; HARRIS, I. Hydrogen decrepitation as a method of powder preparation of a 2: 17-type, Sm (Co, Cu, Fe, Zr) 8.92 magnetic alloy. **J. Mater. Sci.**, v. 20, n. 2, p. 682-688, 1985.

KIPPHUT, C.M.; GERMAN, R.M. Powder Selection for Shape Retention in Powder Injection Molding. **Int. J. Powder Metall.**, v. 27, n. 2, p. 117-124, 1991.

KITANO, Y.; SHIMOMURA, J.; SHIMOTOMAI, M. Analytical electron microscopy of Ti- doped Nd-TM-B magnets. **J. Appl. Phys.**, v. 69, n. 8, p. 6055-6057, 1991.

L'HERITIER, P. et al. Une nouvelle série d'hydrures métalliques ferromagnétiques de type Nd₂Fe₁₄. Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences... Grenoble, v. 299, n. 13, p. 849-852, 1984.

LEE, S. et al. Effects of binder and thermal debinding parameters on residual carbon in injection moulding of Nd (Fe, Co) B powder. . **Powder Metall.**, v. 42, n. 1, p. 41-44, 1999.

LOGRASSO, B.K.; GERMAN, R. Thermal Debinding of Injection Molded Compacts. **Powder Metall. Int.**, v.22, n.1, p.17-22, 1990.

Historic and Forecast Supply Demand and Pricing, **US MAGNETIC MATERIALS CORPORATION**. Disponível em: <<http://www.usmagneticmaterials.com/articles-and-pp.htm>>. Acesso em: 13 Maio 2011.

MA, B. M. et al. Recent development in bonded NdFeB magnets. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 239, n. 1-3, p. 418-423, 2002.

McGUINNESS, P. J. et al. The hydrogen decrepitation behavior of alloys and magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈. **J. Appl. Phys.**, v. 67, n. 9, p. 4626-4628, 1990.

McGUINNESS, P. J.; HARRIS, I. R. The use of hydrogen in the production and characterization of Nd-Fe-B magnets. **J Appl. Phys.**, v.64, n. 10, p. 5308-5310, 1988.

McGUINNESS, P. J. et al. The production of a Nd-Fe-B permanent magnet by a hydrogen/attritor milling route. **J. Mat. Science**, v. 21, p. 4107-4110, 1986.

MINOWA, T.; SHIMAO, M.; HONSHIMA, M. Microstructure of Nd-rich phase in Nd-Fe-B magnet containing oxygen and carbon impurities. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 97, n. 1-3, p. 107-111, 1991.

Sintering Process of Magnets, **NINGBO EMAX INDUSTRY & TRADE CO.** 2011. Disponível em: <http://www.emkex.com/Sintering_Process.html>. Acesso em: 27 jun. 2013.

O'HAMDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2000. 768 p.

OLIVEIRA, M. C. L. **Preparação de Ímãs HDDR e Ligas de Pr-Fe-Co-B-Nd-M (M=Al, P, Cu e/ou Gd) e Caracterização de suas Propriedades Magnéticas e Resistência à Corrosão**. 2009. 136 p. Dissertação (Mestrado em ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2009.

PAN, F. et al. Some new Nd-rich carbides formed by solid state reaction of and carbon. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 31, n.5, p. 488, 1998.

PISCHANG, K.; HUETTICH, S. Sintering Parameter and Debinding Process of Carbonylic Iron/ABS - Binder Feedstock. **Adv. Powder Metall. Part. Mater.**, v.5, n.19, 1996.

POLINDER, H. et al. Comparison of Direct-Driver and Geared Generator Concepts for Wind Turbines. In: IEEE International Conference on Electric Machines and Drives, 2005, LOCAL. **Proceedings...**

SAGAWA, M. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. **J. Appl. Phys.**, v. 55, n. 6, p. 2083-2087, 1984.

SOARES, E. P. **Caracterização Magnética e Microestrutural de Ímãs Sinterizados de Pr-Fe-B Processados Pela Técnica de Transferência de Pós e Utilizando Decrepitação por Hidrogênio**.

2005. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, São Paulo.

Metals, **STANS ENERGY CORP.** Disponível em: <www.stansenergy.com/rare-elements-101>. Acesso em: 02 maio 2011.

SURYANARAYANA, C.; Mechanical Alloying and Milling. **Prog. Mater. Sci.**, Elsevier, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.)

USGS The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States—A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective. Scientific Investigations Report 2010–5220. Virginia, 2010.

YAMASHITA, O.; ASANO, M. A process for preparing R-Fe-B type sintered magnets employing the injection molding method: EU Patent 1997.

YAMASHITA, O.; ASANO, M.; SAIGO, T. Process for preparing R-Fe-B type sintered magnets employing the injection molding method: Google Patents 1995.

YANG, C. J.; RAY, R. Fe-Nd-B permanent magnet prepared by hot extrusion of rapidly solidified melt-spun filaments. **J. Appl. Phys.**, v. 63, n. 8, p. 3525-3527, 1988.

APÊNDICE A – Publicações

Production of Composite Parts of H13 and 316L by Two Components Injection Molding. M. A. Carvalho, P. A. P. Wendhausen, T. Hartwig. *Materials Science Forum Vols. 530-531 (2006) pp. 236-241*

Study of Carbon Influence on Magnetic Properties of Metal Injection Molding Nd-Fe-B based Magnets; Leonardo Ulian Lopes, Matheus Amorim Carvalho, Rafael Sottili Chaves, Marcel Pittol Trevisan, Paulo A. P. Wendhausen, Hidetoshi Takiishi. Powder Technology Congress, PTECH 2011, Florianópolis, Brasil.

The Influence of Si Content on the Homogeneity of La(Fe,Si)₁₃ Obtained by Reduction-Diffusion; Cristiano da Silva Teixeira, Henrique Neves Bez, Matheus Amorim Carvalho, Paulo A. P. Wendhausen. Powder Technology Congress, PTECH 2011, Florianópolis, Brasil.

Sintered Anisotropic NdFeB Magnets Fabricated by a Powder Injection Molding Approach. M.A.Carvalho, L.U.Lopes, W.H.D.Luna, C.S.Teixeira, L. Schaeffer, P.A.P. Wendhausen. Rare Earth Permanent Magnets Congress, REPM2012, Nagazaki, Japão.